आधुनिक

कार्बनिक रसायन

MODERN ORGANIC CHEMISTRY

[पी०एम०टी० व प्रथम वर्ष टी०डी०सी० कक्षाओं के नवीन पाठ्यक्रमानुसार]

लेखक

डा० आर०एल० मित्तल तथा डा० ए०पी० भार्गव

रीडर, रसायन विभाग — प्रवक्ता, रसायन विभाग

राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर

पूर्णरूपेण संशोधित एव परिवर्द्धित

पंचम संस्करण

1980

रमेश बुक डिपो

पचम संस्करण की भूमिका

पुस्तक का पचम सस्करण पाठको के सामने प्रस्तुत करते हुए हमे अत्यन्त हर्ष है।

इस सस्करण को पूर्णरूपेण सशोधित एव परिवर्द्धित कर दिया गया है तथा लगभग सभी अध्यायो मे राजस्थान विश्वविद्यालय की टी डी सी प्रथम वर्ष एव राजस्थान की पी एम टी. की 1979 तक की परीक्षाओ मे पूछे गए प्रश्नो को यथा स्थान सम्मिलित कर दिया गया है। 1980 की प्रथम वर्ष टी. डी सी परीक्षा से यूनिट पद्धति व प्रश्न बैंक पद्धति हटा दी गई है। अत अब यूनिटो के अनुसार अध्यायों का वर्गीकरण समाप्त कर दिया गया है।

"कार्बनिक यौगिको का वर्गीकरण और नामकरण" अध्याय को काफी सशोधित कर दिया गया है और अब इस अध्याय में विद्यार्थियो को समझाने के लिए काफी उदाहरण जोड दिए गए हैं। पिछले सस्करण मे से परिशेषिका V को हटाकर उसके स्थान पर एक नई परिशेषिका 'समझाओ कि क्यो (Explain Why)' दी गई है। यह परिशेषिका प्रथम वर्ष टी डी सी व विशेषकर पी. एम टी. एव आई आई टी प्रवेश प्रतियोगिता मे बैठने वाले विद्यार्थियो के लिए अत्यन्त उपयोगी सिद्ध होगी।

लेखक उन सभी विद्यार्थियो एव सहयोगियो के आभारी होगे जो हमे अपने सुझावो से अवगत कराकर सहयोग देते रहेंगे। हम उन्हें विश्वास दिलाते हैं कि उनके सुझावो का समावेश यथासभव किया जावेगा।

—लेखकद्वय

प्रथम संस्करण की भूमिका

प्रस्तुत पुस्तक राजस्थान विश्वविद्यालय की प्रथम वर्ष टी० के नवीन पाठ्यक्रम के अनुसार लिखी गई है । इसे चार भागों मे प्रथम भाग मे सामान्य विषय जैसे पदार्थों का शोधन, उनकी पहचा के बारे मे चर्चा की गई है । दूसरे भाग मे कुछ प्रारम्भिक धारणाअ प्रकृति, अभिक्रियाओ की क्रियाविधियाँ एव कार्बनिक पदार्थों का उनके नामकरण के बारे मे चर्चा की गई है । तीसरे भाग मे ऐलि भाग मे ऐरोमैटिक यौगिकों के विषय म बताया गया है ।

इस पुस्तक की मुख्य विशेषता यह है कि कार्बनिक रसायन को रोचक एव सरल भाषा मे समझाया गया है । जहाँ भी स अभिक्रियाओ को उनकी क्रियाविधि देते हुए समझाया गया है ।

पुस्तक मे आधुनिकतम विज्ञान शब्दावली को काम मे लाय यथासम्भव साथ मे अग्रेजी पार्याय भी दे दिए गए है ।

पुस्तक की उपयोगिता बढाने के लिए प्रत्येक अध्याय के अन (Recapitulation) दिए गए हैं और कुछ विशिष्ट परिशेयिकाएँ (जैसे 'कुछ प्रमुख तुलनाएँ", "कुछ प्रमुख प्रस्पी अभिक्रियाएँ", जबकि", "कुछ प्रमुख रूपान्तरण" और "अभिक्रियाओ की क्रियावि म्भिक धारणाओ को दोहराना" भी दिये गये है ।

विभिन्न विश्वविद्यालयो की प्रथम वर्ष टी०डी०सी० की प प्रश्नो को प्रत्येक अध्याय के अन्त मे दिया गया है, ताकि वि परीक्षा-प्रणाली से भी परिचय प्राप्त कर सके ।

आशा है कि यह पुस्तक विद्यार्थियों के लिए लाभकारी सि

पुस्तक को और अधिक उपयोगी बनाने हेतु शिक्षको द्वारा सुझावों के लिए लेखक कृतज्ञ होंगे ।

SYLLABUS FOR FIRST YEAR T D C EXAMINATION OF RAJASTHAN UNIVERSITY

1 Tetravalency of carbon atom, Kekule Van t Hoff & Le Bel theories, Nature of covalent bond Orbital representation of covalent bond Hybridisation Orbital structures of methane, ethylene and acetylene Functional groups homologous series, classification and nomenclature of organic compounds Electronic formulae of compounds prescribed in the syllabus Concept of bond length, bond strength and bond angle

2 Alkanes (up to 5 carbon atoms) Isomerism of butanes and pentanes Free radicals and ions Substitution reaction (free radical mechanism) Alkenes and alkynes (up to 4 carbon atoms) Electrophilic and nucleophilic reagents Electrophilic addit on, Markownikoff's rule, peroxide effect Industrial uses of acetylene

3 Pyrolysis Petroleum as source of hydrocarbons, cracking, knocking, octane number, synthetic petrol Electronegativity and formal charge Inductive effect, polarity of covalent bond, polarity of carbon halogen bond Monohalogen derivatives (excluding unsaturated) up to two carbon atoms Introduction to the concept of nucleophilic substitution and of carbonium ion, Synthetic uses of alkyl halides, saturated di and tri halogen derivatives (up to 2 carbon atoms), freons, haloform reaction

4 Preparation and synthetic uses of Grignard reagents Isomerism (chain, functional position and metamerism) Alkanols (up to 2 carbon atoms) Classification of alcohols, industrial preparation of methanol and ethanol, absolute alcohol and power alcohol Fermentation Hydrogen bonding Ether Diethyl ether

5 Alkanals and Alkanones Formaldehyde, acetaldehyde and acetone Polarity of carbon oxygen double bond, concept of nucleophilic addition (HCN addition mechanism) Polymerisation and condensation reactions (no mechanism), similarity and distinction between aldehydes and ketones Acids and Bases Ionization and resonance Effect of substituents on acid strength Alkanoic acids (Monocarboxylic acids) Industrial prepara ion of formic

acetic acids Derivatives of fatty acids Acetyl chloride, acetamide, acetic anhydride and ethyl acetate

6 Aliphatic amines Methyl and ethyl amines, their basic nature Hypobromite reaction, Urea

Characteristic of aromatic compounds Preparation and properties of benzene (structure excluded), *nitrobenzene*, *aniline* and phenol

N.B —1 Problems based on structures and reactions of the compounds may be asked in each unit

2 Intersectional questions and inter-related structural problems may be asked in unit 6

विषय-सूची

अध्याय | पृष्ठ

संख्यात्मक प्रश्न (Numerical Problems)

परिशेषिकाएँ (Appendices)

1

विषय-प्रवेश

(Introduction)

कार्बनिक रसायन का उदय और ऐतिहासिक प्रगति

प्राचीन रसायन के उन्नति काल मे पेड-पौधो तथा जानवरो से भिन्न-भिन्न प्रकार के पदार्थ प्राप्त किये गये। प्राचीन लोग चीनी, गोंद, रेजिन, नील आदि पदार्थों तथा निम्न प्रकार की विधियो से परिचित थे—

(अ) अगूर की शक्कर के किण्वन (Fermentation) द्वारा शराब का बनाना।

(ब) ऐसीटोबैक्टर एन्ज़ाइम की उपस्थिति मे शराब से सिरका (ऐसीटिक अम्ल का तनु विलयन) बनाना।

(स) ऐल्कोहॉली पेय (Alcoholic beverages) का शोधन करके ऐल्कोहॉल की प्रतिशत मात्रा बढाना।

(द) जानवरो की वसा तथा वनस्पति तेलो से साबुन बनाना।

16वी तथा 17वी शताब्दी के बीच लोग पेड-पौधो से प्राप्त पदार्थों का ताप अपघटन (Pyrolysis) करके भिन्न-भिन्न यौगिक बनाते थे। उदाहरण के लिए, लकडी का भजक आसवन (Destructive distillation) करने से पाइरोलिग्नियस अम्ल (Pyroligneous acid), अम्बर के भजक आसवन से सक्सिनिक अम्ल तथा गम बेंजोइन (Gum benzoin) के भजक आसवन से बेंजोइक अम्ल प्राप्त किया गया था।

18वी शताब्दी के अन्त मे विलायक निष्कर्षण विधि (Solvent Extraction Process) द्वारा भिन्न-भिन्न प्रकार के पदार्थ प्राप्त किये गये। 1769 से 1785 के बीच शीले (Sheele) ने अगूर से टार्टरिक अम्ल, नीबू मे सिट्रिक अम्ल, सेबो से मैलिक अम्ल, नट गॉल से गैलिक अम्ल, खट्टे दूध से लैक्टिक अम्ल तथा मूत्रीय पथरी (urinary calculi) से यूरिक अम्ल प्राप्त किया। इसके अतिरिक्त शीले ने ग्लिसरोल प्राप्त किया तथा इसको जानवरो की वसा और वनस्पति तेलो का मुख्य भाग बताया। अन्य और भी पदार्थ पेड-पौधो तथा जानवरो से प्राप्त किये गये।

अत पेड-पौधो तथा जानवरों से प्राप्त पदार्थों का ढग से अध्ययन करने के लिए जिस वस्तु से वे उत्पन्न किये गये, उसी के अनुसार वर्गीकरण किया गया। इस प्रकार वनस्पति तथा जानवरो से प्राप्त पदार्थों को ऑर्गेनिक (Organic) (जिसका तात्पय है पेड-पौधो तथा जानवरो से सम्बन्धित) नाम दिया गया।

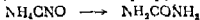
लेवॉयशिये (Lavoisier) के समय से पहले इन पदार्थों की रासायनिक सरचना के विषय मे कुछ मालूम नहीं था। परन्तु उसके कठोर परिश्रम (1772-1777) के पश्चात् यह विश्चय हो गया है कि अधिकाश कार्बनिक पदार्थ विभिन्न गुण रखने हुए भी कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन आदि थोडे से तत्त्वो से मिलाकर बने हैं।

बर्जीलियस (1815) ने दिखाया कि जैव यौगिको और अजैव यौगिको दोनो की ही अपने-अपने तत्वो से रचना भिन्न-भिन्न नियमो से होती थी। इससे उसने निश्चय किया कि जैव यौगिक प्राणियो मे जन्मजात विद्यमान किसी जैव शक्ति (Vital force) की उपस्थिति मे ही तैयार हो सकते हैं, तथा वे कृत्रिम विधि स नही बनाए जा सकते।

फ्रेडरिक व्होलर (1800-1882)

व्होलर (Wholer) ने 1828 मे सर्वप्रथम यह स्थापित किया कि कार्बनिक पदार्थ बिना जैव शक्ति की उपस्थिति मे भी प्राप्त हो सकते हैं। उसने अमोनियम सल्फेट तथा पोटैशियम साइआनेट के मिश्रण को गर्म करके यूरिया (Urea) प्राप्त किया। यूरिया उस समय तक स्तनपोषी जानवरो के मूत्र से ही प्राप्त किया जाता था।

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KCNO \longrightarrow K_2SO_4 + 2NH_4CNO$$

$$NH_4CNO \longrightarrow NH_2CONH_2$$

अमोनियम साइआनेट (अकार्बनिक यौगिक) → यूरिया (कार्बनिक यौगिक)

तत्पश्चात् अनेको कार्बनिक पदार्थ अकार्बनिक पदार्थों से तैयार किये गये। उदाहरणार्थ कोल्बे ने कार्बन डाइसल्फाइड (CS_2) से ऐसीटिक अम्ल प्राप्त किया। अनेको कार्बनिक यौगिको के संश्लेषण से यह नि सन्देह सिद्ध हो गया कि कार्बनिक पदार्थों की प्राप्ति के लिए किसी भी जैव शक्ति की आवश्यकता नही है।

अत: शब्द ऑर्गेनिक का अर्थ ठीक नही बैठता, लेकिन फिर भी इन पदार्थों के, जो रासायनिक गुणो मे समानता रखते हैं, वर्गीकरण की सुविधा के लिए, इसी नाम को रहने दिया है। कार्बनिक पदार्थों के मुख्य गुण कार्बन परमाणु के कारण है। कार्बन परमाणुओ म एक दूसरे से सयुक्त होने का एक विशेष गुण है। लगभग दस लाख से अधिक कार्बनिक पदार्थ आजकल ज्ञात हैं।

इस प्रकार कार्बनिक रसायन की परिभाषा निम्न प्रकार दी जाती है :

"कार्बनिक रसायन वह रसायन है जिसमे धात्विक कार्बाइडो, कार्बन मोनॉक्साइड, कार्बन डाइऑक्साइड, बाइकार्बोनेटो तथा कार्बोनेटो को छोड़कर अन्य कार्बनिक पदार्थों का अध्ययन किया जाता है।"

अध्ययन का पृथक् क्षेत्र—कार्बनिक रसायन

किसी विद्यार्थी के लिए यह स्वाभाविक प्रश्न है कि "कार्बनिक रसायन अध्ययन के लिए पृथक् क्षेत्र क्यो बनाता है ?" कार्बनिक यौगिको के अलग अध्ययन के निम्नांकित स्पष्ट कारण हैं—

(क) कार्बनिक यौगिको की सख्या दस लाख से भी अधिक है जबकि शेष तत्वो के सभी यौगिको की सख्या एक लाख से कम है। व्यावहारिकता से यह लगभग असम्भव है कि अकार्बनिक रसायन शास्त्र के एक अध्याय 'कार्बन' मे इतने अधिक कार्बनिक यौगिको को पढा जाय।

(ख) कार्बनिक यौगिक अपने अधिकाश गुणो मे अकार्बनिक यौगिको से भिन्न हैं।

कार्बनिक यौगिको के कुछ विशेष गुण नीचे दिये जाते हैं जिनसे स्पष्ट होगा कि कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिको की भिन्नता कार्बन की सरचना और सयोजकता बल पर आधारित है।

(1) यौगिको की सरचना—कार्बनिक यौगिक कुछ ही तत्वो जैसे कार्बन, हाइड्रोजन, ऑक्सीजन, नाइट्रोजन आदि मे मिलकर बने हैं। जबकि अकार्बनिक पदार्थ विभिन्न प्रकार के तत्वो से बने हैं जिनकी वर्तमान सख्या 105 है।

(2) दाह्यता (Combustibility)—कार्बनिक पदार्थ दाह्य हैं। अकार्बनिक पदार्थ साधारणतया नही जलते तथा या तो पिघलते नही या कठिनाई से पिघलते हैं।

(3) सयोजकता एव विलेयता—कार्बनिक पदार्थ प्राय सहसयोजक व जल मे अविलेय होते हैं। अकार्बनिक लवण, अम्ल और बेस वैद्युत सयोजक होते हैं, अत:

आसानी से जल मे विलेय हैं। कार्बनिक यौगिक साधारणतया कार्बनिक विलायको उदाहरणार्थ, ऐल्कोहॉल, ईथर आदि मे ही विलेय हैं। लेकिन अधिकाश अकार्बनिक यौगिक इन विलायको मे अविलेय हैं।

(4) अभिक्रियाओ के प्रकार व गति—अकार्बनिक यौगिको की क्रियाएँ साधारणत: आयनिक होती हैं और शीघ्रता से होती है जैसे, अम्ल-क्षार का उदासीनीकरण सिल्वर क्लोराइड का अवक्षेपण आदि। कार्बनिक यौगिको की क्रियाएँ अधिकाश आयनिक नही होती हैं, अत: बहुत धीरे-धीरे होती हैं तथा ये क्रियाएँ अकार्बनिक यौगिको की क्रियाओं की अपेक्षा जटिल होती हैं।

अकार्बनिक क्रियाएँ मात्रात्मक (Quantitative) होती है, कार्बनिक क्रियाएँ नहीं।

(5) गलनाक व क्वथनाक—कार्बनिक यौगिक उसके गलनाक (Melting Point) और क्वथनाक (Boiling Point) से अभिलक्षित किए जाते हैं। करीब-करीब प्रत्येक स्थान पर ये पदार्थों के अभिनिर्धारण (Identification) मे प्रयोग किये जाते हैं और ये पदार्थ की शुद्धता के बारे मे मूल्यवान सूचना देते हैं। लेकिन अकार्बनिक यौगिक गलनाक और क्वथनाक निकालने की विधि से अभिनिर्धारित नही किये जा सकते हैं, कारण कि उनके गलनाक व क्वथनाक अत्यन्त उच्च होते हैं, और यौगिक विशेष के लिए विशिष्ट (specific) भी नहीं होते हैं।

(6) समावयवता (Isomerism)—अनेक कार्बनिक यौगिक समावयवता दिखाते हैं। यह वह घटना है जिसमे यौगिक अपनी भिन्न भिन्न सरचना के कारण भिन्न भिन्न गुण रखते हैं, लेकिन उनके आणविक सूत्र एक ही होते हैं, जैसे कि C_2H_6O सूत्र एथिल ऐल्कोहॉल (C_2H_5OH) और डाइमेथिल ईथर ($CH_3—O—CH_3$) दोनो को प्रकट करता है। अकार्बनिक यौगिक समावयवता नही दिखाते हैं।

(7) जटिलता—कार्बनिक यौगिक अकार्बनिक यौगिको की अपेक्षा अधिक जटिल होते हैं। उदाहरणार्थ चीनी का आणविक सूत्र $C_{12}H_{22}O_{11}$ है, जबकि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल का सूत्र HCl है।

(8) शृखलन (Catenation)—कार्बन परमाणुओ की शृखला बनाने की प्रवृत्ति "शृखलन" कही जाती है। कार्बनिक यौगिको म यह शृखलन कार्बन के परमाणुओ म आपस म ही इलक्ट्रानो के साझेदारी (electron sharing) से होता है। कार्बन परमाणुओ की शृखला बनाने की विशेष प्रवृत्ति के कारण, कार्बनिक यौगिको का रसायन अन्य तत्वो की अपेक्षा अधिक विस्तृत और जटिल होता है। अकार्बनिक तत्व ये गुण नही दिखाते।

(9) सजातीयता (Homology)—कार्बनिक यौगिको मे विभिन्न क्रियात्मक समूह होते हैं। एक ही क्रियात्मक समूह वाले यौगिको को एक ही श्रेणी मे रखा

जाता है। किसी भी दो क्रमागत सदस्यो के आणविक सूत्रो मे —CH_2 ग्रुप का अन्तर रहता है। ऐसी श्रेणी को सजातीय श्रेणी (Homologous series) कहते हैं और पदार्थों के इस गुण को सजातीयता कहते हैं। इस गुण के कारण श्रेणी के अन्य सदस्यो के गुणो के बारे मे भी अध्ययन सरल हो जाता है। अकार्बनिक यौगिको मे यह गुण नही पाया जाता है।

कार्बनिक पदार्थों का उद्गम (Sources)

कार्बनिक यौगिक साधारणतया प्राकृतिक स्रोतो से या प्रयोगशाला मे सश्लेषण से प्राप्त किए जाते हैं। कार्बनिक यौगिकों के मुख्य प्राकृतिक स्रोत जीव, वनस्पति, कोलतार और पेट्रोलियम हैं।

(1) **जीव और वनस्पति से**—पेडो से हमे शर्करा, सेलुलोस, ऐल्केलॉइड्स, टार्टरिक अम्ल, सिट्रिक, अम्ल, सुगन्धित द्रव्य, वनस्पति तेल, गोद, दवाएँ आदि मिलते हैं। जानवरो से हम वसा, प्रोटीन्स, सरेस, यूरिक अम्ल, यूरिया, एन्जाइम, विटामिन्स आदि लेते हैं।

(2) **कोलतार और पेट्रोलियम से**—कोलतार से हमे बञ्जीन, टॉलुइन, फिनोल, नैफ्थेलिन आदि मिलते हैं। पैट्रोलियम से पेट्रोल, पैराफिन मोम, चिकनाई का तेल आदि प्राप्त होते है।

(3) **सश्लेषण विधि से**—कार्बनिक रसायन ने केवल जीव और वनस्पति में उपस्थित यौगिको को नही बनाया है, वरन् लाखो उन यौगिको को भी बनाया है जिनका जीवित प्राणियो से कोई सम्बन्ध नही होता है। इस वर्ग मे अधिकाशत रग (Dyes), दवाएँ (Drugs), कृत्रिम रेशे तथा अन्य अनेक पदार्थ आते हैं।

कार्बनिक रसायन का महत्व—हमारे दैनिक जीवन मे कार्बनिक रसायन की बहुत महत्वता है। कुछ प्रमुख क्षेत्रो मे कार्बनिक रसायन की महत्वता को आगे की पक्तियो मे दिया गया है।

(1) **भोजन में**—हमारे भोजन की अधिकाश वस्तुएँ जैसे शर्करा, स्टार्च (गेहूँ, चावल, आलू आदि), प्रोटीन्स (अडे, मास, दाल आदि) और वसा (घी, मक्खन आदि) कार्बनिक पदार्थ ही हैं।

(2) **ईंधन व ऊर्जा के रूप में**—कोयला, लकडी, पेट्रोलियम, खाना पकाने की गैस आदि, जो सब ही कार्बनिक पदार्थ है, ऊर्जा के मुख्य स्रोत हैं।

(3) **दवाइयो के रूप में**—ऐन्टिबायोटिक औषधिया जैसे पेनिसिलीन, स्ट्रैप्टोमाइसिन, टेट्रासाइक्लिन आदि, सल्फा औषध जैसे सल्फाडाइजिन, सल्फा गुनाडिन आदि, ऐल्केलॉइड जैसे क्विनीन, मॉरफीन, कोकेन आदि, विभिन्न प्रकार के निश्चेतक एव पूतिरोधी (antiseptic) कार्बनिक रसायन की ही अमूल्य देन हैं।

(4) **फोटोग्राफी में**—इसमे प्रयुक्त पदार्थ जैसे डिवेलपर आदि कार्बनिक यौगिक होते हैं।

(5) कृषि में—विभिन्न प्रकार के नाशी जीव मारक (pesticides), कीटनाशक (insecticides), रासायनिक उर्वरक आदि भी प्राय कार्बनिक यौगिक ही होते है।

(6) युद्ध में—कार्बनिक यौगिको का युद्ध मे भी अधिक उपयोग होता है।

(7) कृत्रिम रेशे के रूप में—जैसे डेकरोन, टेरिलीन, नाइलोन आदि सभी कार्बनिक पदार्थ होते हैं।

(8) प्लास्टिक व सश्लेषित रबड—ये भी कार्बनिक रसायन की देन है। संश्लेषित रबड प्राकृतिक रबड की अपेक्षा अधिक उपयोगी होती है। जब तेनसिह और सर एडमण्ड हिलेरी ने एवरेस्ट पर विजय पाई, तो उन्होंने वे जूते पहन रखे थे जिनके तलवे एक विशेष सूक्ष्म-कोशीय (Micro-cellular) रबड के बने थे जिन्होंने कि अच्छा कुचालक और बहुत हल्का होने के कारण शिखर के अन्तिम अवरोहण म उनकी कुछ शक्ति (energy) बचाई।

(9) जीव रसायन में—जीव रासायनिक (Biochemical) अनुसन्धानों मे भी कार्बनिक रसायन की मूल्यवान देन है। हाल मे ही यह सिद्ध हो चुका है कि प्रत्येक जीवित कोश मे सूक्ष्म मात्रा म डीऑक्सीरिबोन्यूक्लीक (Deoxyribonucleic Acid या DNA) अम्ल होता है। यह अमूल्यवान पदार्थ है क्योंकि यह विकासशील कोशिकाओं की आकृति के लिए पूर्वाकृति (Pattern) रचता है। यही निश्चित करता है कि यह एक जगली ओक वृक्ष मे बदलता है अथवा ध्रुव प्रदेशीय सफेद रीछ (Polar Bear) मे। मनुष्यों मे यही निश्चित करता है कि वह एक निरर्थक मूर्ख बनता है या महान प्रभावशाली सर आइजक न्यूटन के समान व्यक्ति।

जेकबसन और रॉबर्टसन के अनुसार एक दिन यह सम्भव हो सकता है कि रिबोन्यूक्लीइक एसिड (R.N.A.), जो कि जीवन के आधारभूत अणुओं मे से एक है, के इन्जेक्शन द्वारा किसी व्यक्ति की सम्पूर्ण स्मृतिया दूसरे मे स्थानापन्न कर दी जाएँ। चूहों पर यह प्रयोग सफलतापूर्वक किया जा चुका है।

प्रश्न

1. कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिको मे क्या-क्या मुख्य अन्तर है? स्पष्टतापूर्वक वर्णन कीजिए।

2. कार्बनिक रसायन रसायनशास्त्र की पृथक् शाखा क्यो है? दैनिक जीवन मे और औद्योगिक क्षेत्र मे कार्बनिक रसायन की उपयोगिता सक्षेप म वर्णन कीजिए।

3. जैव शक्ति सिद्धान्त के बारे मे तुम क्या जानते हो? क्या यह अभी भी मान्य है? यदि नहीं, तो क्यो?

4. लेवाशिये बर्जीलियस और व्होलर के कार्बनिक रसायन मे योगदान का वर्णन कीजिए।

1

बन्धों की प्रकृति और आणविक संरचना

(Nature of Bonding and Molecular Structure)

कार्बनिक रसायन विज्ञान, सरचनात्मक सिद्धान्त (Structural theory) पर आधारित है । इसी आधार पर लाखो यौगिको को एक दूसरे से मिलाकर क्रमबद्ध किया जा सकता है । सरचनात्मक सिद्धान्त को ढाचा मानकर ही हम यह सोचने का प्रय न करते हैं कि किस प्रकार परमाणुओ से मिलकर अणुओ का जन्म होता है । दो परमाणुओ के बीच की दूरी लगभग एक मिलीमीटर का करोडवा भाग होती है । कुछ लोग यह कह सकते हैं कि दूरी मे इतना कम अन्तर कोई माने नहीं रखता होगा पर वास्तव मे एक रसायनज्ञ ही जानता है कि यही गुण अणुओ के आचरण को नियंत्रित करता है । पहले हम परमाणु के बारे मे सामान्य विचार व्यक्त करेंगे ।

परमाणु (The Atom)—आधुनिक इलेक्ट्रॉन-सिद्धान्त के अनुसार परमाणु के मध्य नाभिक या न्यूक्लियस (nucleus) अवस्थित होता है । नाभिक मे प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन उपस्थित होते हैं जो इलेक्ट्रॉन द्वारा घिरा रहता है । प्रोटॉन इकाई धनावेश (unit ~~negative~~ positive charge) युक्त कण है, इसका भार 1·007 है । न्यूट्रॉन का भार तो प्रोटॉन जितना ही होता है परन्तु इसमे कोई आवेश नही रहता । इलेक्ट्रॉन इकाई ऋणावेश (unit negative charge) युक्त कण है । प्रत्येक इलेक्ट्रॉन का भार लगभग प्रोटॉन के भार का $\frac{1}{1850}$वा भाग होता है । इलेक्ट्रॉन, नाभिक के चारो ओर कोशो (shells) मे व्यवस्थित होते हैं । इनको इलेक्ट्रॉन कोश (electronic shells) कहते है । इन कोशो की सख्या 1, 2, 3, 4 या अक्षर K, L, M, N आदि द्वारा अंकित की जाती है ।

इन कोशो को उपकोशों ($s, p, d\ f$) मे विभक्त किया जाता है । उपकोशो की आकृति, कोणीय सवेग (angular momentum) आदि अलग-अलग होते हैं । इन उपकोशो को दिगणीय क्वान्टम सख्या l द्वारा निरूपित किया जाता है । l का मान 0 से $(n-1)$ तक हो सकता है जहा n कोश की मुख्य क्वान्टम सख्या को प्रदर्शित करता है । $l=0$ वाले उपकोश को s, $l=1$ वाले उपकोश को p, $l=2$ वाले उपकोश को d और $l=3$ वाले उपकोश को f द्वारा प्रदर्शित किया जाता है ।

प्रत्येक कोश में उपस्थित उपकोश की संख्या कोशों की मुख्य क्वान्टम संख्या के बराबर होती है। इस प्रकार पहले कोश में 1 उपकोश *s*, दूसरे कोश में दो उपकोश *s* और *p*, तीसरे कोश में तीन उपकोश *s*, *p* और *d* तथा चौथे कोश में चार उपकोश *s*, *p*, *d* और *f* होते हैं। किसी भी उपकोश में अधिक से अधिक इलेक्ट्रॉन रखने की क्षमता इस तरह होती है

s उपकोश $= 2$

p उपकोश $= 6$

d उपकोश $= 10$

f उपकोश $= 14$

रासायनिक बन्ध के पुराने सिद्धान्त (Earlier Theories of Chemical Bonding)

इसके पहले कि हम रासायनिक बन्धों के आधुनिक सिद्धान्त का वर्णन करें आइये, यह देखा जाय कि सन् 1926 के पूर्व इसके बारे में क्या सिद्धान्त रखे गए थे। 1926 का वर्ष इसलिए चुना गया है कि इसी वर्ष क्वान्टम यान्त्रिकी (Quantum Mechanics) सिद्धान्त का प्रतिपादन हुआ जिसने अणुओं के बनने तथा उनके व्यवहार के बारे में हम लोगों के ज्ञान में युगान्तरकारी परिवर्तन किया।

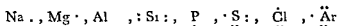
सन् 1916 में दो प्रकार के रासायनिक बन्ध के बारे में वर्णन किया गया था। पहला था—वैद्युत संयोजक बन्ध (कॉसेल द्वारा) तथा दूसरा सहसंयोजक बन्ध (जी० एन० लेविस द्वारा) था। दोनों की विचार शैली निम्नांकित तथ्यों पर आधारित थी—

"किसी भी परमाणु में इलेक्ट्रॉन्स नाभिक के चारों ओर तीव्रता से घूमते रहते हैं। ये नाभिक के चारों ओर विभिन्न कोशों में व्यवस्थित होते हैं। जैसा पहले बताया जा चुका है, ये 1, 2, 3, 4 आदि संख्या से अंकित किये जाते हैं या इन्हें K, L, M, N आदि नाम दिया जाता है। परमाणु वैद्युतिक रूप से उदासीन होते हैं, अतः नाभिक के बाहर इलेक्ट्रॉन्स की संख्या नाभिक के अन्दर प्रोटॉन्स की संख्या के बराबर होती है।

किसी भी परमाणु में प्रोटॉन्स की संख्या उसकी परमाणु संख्या कहलाती है। परमाणु संख्या उस तत्व की आवर्त तालिका में क्रमागत स्थिति का भी निर्देश करती है। रसायन शास्त्र में हम मुख्य रूप से बाह्य कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन्स की संख्या और उनकी व्यवस्था से सम्बन्ध रखते हैं। क्योंकि लगभग सभी अभिक्रियाएँ इन बाह्य कोश के इलेक्ट्रॉन्स (इन्हें संयोजकता कोशीय इलेक्ट्रॉन्स भी कहते हैं) की सहायता से ही घटित होती हैं।

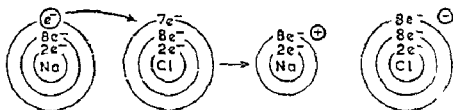
इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त के प्रकाश में, किसी तत्व की संयोजकता इलेक्ट्रॉन्स की वह कम-से कम पूर्ण संख्या है जिन्हें परमाणु से हटाने पर अथवा परमाणु में लेने से

इनके बाह्य सयोजकता कोश (Outer Valence Shell) **में अष्टक व्यवस्था** (Octet Arrangement) **अथवा द्विक व्यवस्था** (Duplet Arrangement) [**स्थिर अवस्था**] **प्राप्त हो जाए।** इसी प्रवृत्ति के कारण (स्थिर अवस्था प्राप्त करन के लिए) परमाणु क्रिया करके अणु बनाते है। लेविस के अनुसार अक्रिय गैसो मे इलेक्ट्रॉन-विन्यास स्थिर होता है, क्योकि ये रासायनिक दृष्टि से अक्रिय होती है, तथा सयोजकता कोशीय इलेक्ट्रॉन्स की स्थिर व्यवस्था प्राप्त करने की प्रवृत्ति के कारण ही रासायनिक क्रियाएँ घटती हैं। अधिकाश तत्वो के लिए बाह्य कोश की स्थिर अवस्था उसमे आठ इलेक्ट्रॉन्स होने पर (अष्टक व्यवस्था) प्राप्त होती है। लेकिन आरम्भिक तत्वो (जैसे He, H, Li आदि) के लिए बाह्य कोश मे 2 इलेक्ट्रान्स होने पर (द्विक व्यवस्था) ही स्थिर व्यवस्था हो जाती है। अक्रिय गैसों के अतिरिक्त सब तत्वो के परमाणुओ के बाह्य कोश इलेक्ट्रॉन्स से अपूर्ण होते है। आवर्त सारणी के कुछ तत्वो के परमाणुओ की बाह्यकोशीय इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था इस प्रकार अभिव्यक्त की जाती है—

Na . , Mg · , Al , : Si : , P , · S : , Cl , · Ar

रासायनिक अभिक्रियाओ मे उपरोक्त तथा अन्य तत्वो के परमाणु, निकटतम अक्रिय गैस के समान स्थिर इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था (स्थिरता) प्राप्त करने के लिए या तो इलेक्ट्रॉन्स खो देते है अथवा प्राप्त करते हैं। उदाहरणार्थ—बाह्य कोश मे एक, दो या तीन इलेक्ट्रॉन्स रखने वाले तत्वो के परमाणु इन सबको खोकर स्थिर विन्यास (अष्टक या द्विक व्यवस्था) प्राप्त करते है तथा सात इलेक्ट्रॉन्स रखने वाले तत्वो के परमाणु दूसरे तत्व से एक इलेक्ट्रॉन पाकर अथवा साझा करके आसानी से अपनी अष्टक व्यवस्था पूर्ण करते है।

तत्वो के परमाणु रासायनिक अभिक्रियाओ मे स्थिर व्यवस्था तीन प्रकार से प्राप्त कर सकते हैं :

(1) **वैद्युत सयोजकता** (Electrovalency)—यह उस परमाणु द्वारा दिखाई जाती है जो कि पूर्ण रूप से अपने एक या अधिक बाह्य कोशीय इलेक्ट्रॉन्स दूसरे परमाणु मे स्थानान्तरित कर देता है। इस प्रकार का स्थानान्तरण वैद्युत सयोजी (electrovalent) अथवा आयनिक बन्ध (ionic bond) को जन्म देता है। सोडियम क्लोराइड के निर्माण को जाचते हुए इस प्रकार के बन्ध का स्पष्टीकरण किया जाता है। सोडियम की इलेक्ट्रॉन व्यवस्था 2, 8, 1 है, अर्थात् बाह्य कोश मे एक इलेक्ट्रॉन है तथा क्लोरीन की 2, 8 7 है, अर्थात् बाह्य कोश मे 7 इलेक्ट्रॉन्स है। सोडियम या क्लोरीन के बीच अभिक्रिया मे ($NaCl$ बनाने के लिए) सोडियम अपना बाह्य कोशीय एक सयोजकता इलेक्ट्रॉन क्लोरीन परमाणु मे स्थानान्तरित करता है। फलत. दोनो परमाणु अपने बाह्य कोश मे आठ-आठ

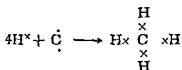
इलेक्ट्रॉन्स (अष्टक व्यवस्था) रखते हैं। सोडियम स्थिर-निऑन विन्यास (2, 8) एव क्लोरीन स्थिर आर्गान विन्यास (2, 8, 8) प्राप्त करती है। इस स्थानान्तर प्रक्रम मे उदासीन Na परमाणु एक इलेक्ट्रॉन (ऋणाविष्ट कण) खोता है, अत इस पर एक धनावेश विकसित हो जाता है, अर्थात् यह एक इलेक्ट्रॉन खोकर धनाविष्ट सोडियम आयन (Na^+) मे रूपान्तरित हो जाता है। इसी प्रकार उदासीन क्लोरीन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन पाकर ऋणाविष्ट क्लोरीन आयन (Cl^-) मे रूपान्तरित हो जाता है। सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल मे दो आयन स्थिर वैद्युत बल (electrostatic force) द्वारा एक साथ रखे जाते हैं (देखो चित्र 2 1)।

चित्र 2 1. सोडियम व क्लोरीन का सयोग

वैद्युत सयोजकता का अस्तित्व आयनिक यौगिको, जैसे अम्ल, क्षार तथा [illegible] मे होता है। अत: इन्हे वैद्युत सयोजी यौगिक कहते है। द्रवित (molten) अवस्था तथा जलीय विलयन मे, ये आयनित हो जाते है, अत विद्युत चालन करते हैं।

(2) **सहसयोजकता** (Covalency)—लुइस ने 1919 मे सुझाव रखा कि रासायनिक सयोग, इलेक्ट्रॉन्स की अपने आपको पुन समायोजित कर अक्रिय गैसो के समान स्थिर विन्यास प्राप्त करने की प्रवृत्ति के कारण होता है।

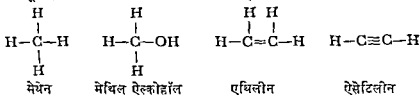
सहसयोजकता एक प्रकार का वह बन्धन है जिसमे परमाणुओ के इलेक्ट्रान (बाह्य कोशो के) युग्मो मे साझी होते है। प्रत्येक परमाणु, साझी हुए इलेक्ट्रान का एक युग्म बनाने के लिए, एक इलेक्ट्रान देता है। इलेक्ट्रॉन्स की इस प्रकार की साझेदारी से परमाणु अष्टक अथवा द्विक व्यवस्था (स्थिर इलेक्ट्रान विन्यास) को प्राप्त होते हैं तथा सहसयोजी बन्ध को जन्म देते है। इस प्रकार का बन्ध अधिकाश कार्बनिक यौगिको मे होता है। इस प्रकार के यौगिको के निर्माण म, परमाणुओ के इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु मे स्थानान्तरित नही होते है। अत विरोधी ध्रुवता (opposite polarity) वाले आयन्स इनम नही बनते है। उदाहरणार्थ—मेथेन म इलेक्ट्रॉन्स की साझेदारी, चार हाइड्रोजन परमाणुओ के चार इलेक्ट्रॉन्स (प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु अपना एक इलेक्ट्रॉन देता है) तथा C-परमाणु के चार बाह्यकोशीय इलेक्ट्रॉन्स के बीच होती है। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन्स

के चार साझी हुए युग्म बनते हैं। इस प्रकार C-परमाणु चार (साझी हुए) युग्मित इलेक्ट्रॉन प्राप्त करता है तथा स्थिर अष्टक अवस्था मे आ जाता है। इसी प्रकार प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु एक एक (कुल 4) साझी हुए युग्मित इलेक्ट्रॉन्स प्राप्त करता है और स्थिर द्विक अवस्था में आ जाता है। कार्बन के इलेक्ट्रॉन बिन्दुओं द्वारा व हाइड्रोजन के इलेक्ट्रॉन गुणा के चिह्न द्वारा दिखाए गए है—

$$4H^{\times} + \dot{\underset{\cdot}{C}} \longrightarrow H\times \overset{\overset{H}{\times}}{\underset{\underset{H}{\times}}{C}} \times H$$

(मेथेन अणु का इलेक्ट्रॉनिक निरूपण)

एक साझी हुआ दो इलेक्ट्रॉन्स का युग्म एकल बंध (—) द्वारा सूचित किया जाता है तथा इस प्रकार के दो, साझी हुए इलेक्ट्रॉन्स के युग्म, एक साथ हो तो ये एकल बंध के युग्म अथवा युग्म बंध (=) द्वारा व्यक्त किए जाते है। इसी प्रकार तीन, साझी हुए इलेक्ट्रॉन के युग्म, एक साथ हो तो वे त्रि-बंध (≡) द्वारा व्यक्त किए जाते हैं।

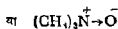
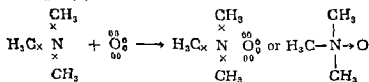
उपरोक्त निरूपण के प्रकाश में मेथेन, एथेनॉल, मेथिलीन तथा ऐसीटिलीन के संरचना-सूत्र इस प्रकार अभिव्यक्त किये जा सकते है

H—C(H)(H)—H	H—C(H)(H)—OH	H(H)C=C(H)—H	H—C≡C—H
मेथेन	मेथिल ऐल्कोहॉल	एथिलीन	ऐसेटिलीन

सहसंयोजी यौगिक स्थिर होते हैं। स्थिरता का कारण इलेक्ट्रॉन्स के साझीदारी से बना हुआ सहसंयोजी बंध होता है। सहसंयोजी बंध मे इलेक्ट्रॉन्स एक दूसरे से दृढ़ता से बंधे रहते है। जलीय विलयन में ये आयनित नहीं होते है तथा ये साधारणतया जल मे अविलेय होते हैं। कार्बनिक रसायन के अध्ययन मे सहसंयोजी बंध प्रमुख महत्त्व का होता है।

(2) उप सहसंयोजकता अथवा अर्ध ध्रुवी बंध (Co ordinate Covalency or Semi polar Bond)—यह एक विशेष प्रकार की सहसंयोजकता है। इसका विशिष्ट लक्षण यह है कि बंध निर्माण करने वाले दोनो ही, साझी हुए, इलेक्ट्रॉन दो शृंखलित परमाणुओं मे से, केवल एक ही द्वारा संभरित होते हैं। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair of electrons) संभरण करने वाला परमाणु दाता (donor) कहा जाता है तथा जो परमाणु इस एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म को प्राप्त करता है वह ग्राही (acceptor) परमाणु कहा जाता है। यह बंध साधारणतया एक बाण के चिह्न (→) द्वारा दर्शाया जाता है। बाण की नोक ग्राही परमाणु

की ओर रखते हैं, जैसे, N→O। अन्य उदाहरण, ट्राइमेथिल ऐमीन का है। यह एक तृतीयक ऐमीन है। यह ऑक्सीजन से संयोग कर ट्राइमेथिल ऐमीन आक्साइड बनाती है। ट्राइमेथिल ऐमीन का N परमाणु एक एकाकी इलेक्ट्रान युग्म रखता है तथा O परमाणु के संयोजकता कोश में केवल 6 इलेक्ट्रॉन्स होते हैं। अतः यह अपनी अष्टक व्यवस्था पूर्ण करने के लिए एक इलेक्ट्रान युग्म (8—6=2) ग्रहण कर सकता है। इस प्रकार के संयोग में दाता परमाणु एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म देता है तथा ग्राही परमाणु उस युग्म को प्राप्त करता है। अतः दाता परमाणु आभासी रूप से धनाविष्ट हो जाता है तथा ग्राही परमाणु ऋणाविष्ट। ट्राइमेथिल-ऐमीन तथा आक्सीजन का संयोग नीचे दिखाया गया है। मेथिल समूह, नाइट्रोजन तथा आक्सीजन के संयोजकता कोशीय इलक्टा स क्रमश क्रॉस (×), बिन्दु ( ) तथा छोटे शून्य (०) द्वारा दिखाए गए हैं।

$$H_3C\times \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}} + \overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}\!{}^{\circ}_{\circ} \longrightarrow H_3C\times \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}\ \overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}\!{}^{\circ}_{\circ} \text{ or } H_3C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{N}}\rightarrow O$$

या $(CH_3)_3\overset{+}{N}\rightarrow\overset{-}{O}$

टाइमेथिल ऐमीन ऑक्साइड

अतः स्पष्ट है कि उप-सहसंयोजक बंध में सहसंयोजकता तथा वैद्युत संयोजकता दोनों के लक्षण होते हैं। वैद्युत संयोजी बंध से उपसहसंयोजी बंध में स्थिर वैद्युत बल स्पष्ट रूप से कम होता है। इसीलिए वैद्युत संयोजी बंध को ध्रुवी बंध (Polar bond) तथा उप सहसंयोजी बंध को अर्ध ध्रुवी बंध (Semi polar bond) कहते हैं।

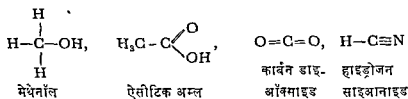
एफ० ए० केकुले (1829-1867)

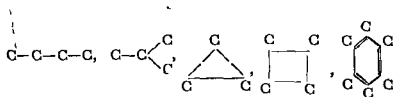
संरचना सिद्धान्त (Structural Theory) कार्बन की चतुःसंयोजकता (Tetravalency of Carbon)—

1800 से पहले कार्बनिक यौगिकों की संरचनाओं के बारे में बहुत कम ज्ञान था। 1858 में केकुले ने सर्वप्रथम बताया कि किसी कार्बनिक यौगिक की संरचना निम्न नियमों की सहायता से ज्ञात की जा सकती है —

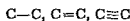
(1) **कार्बन परमाणु चतु संयोजी होता है**—एक कार्बन परमाणु चार एक-संयोजी अथवा दो द्वि-संयोजी परमाणुओ या उनके समूहो से सयोग कर सकता है, या फिर एक एक-संयोजी व एक त्रि-संयोजी परमाणु या उनके समूह अथवा एक द्वि-सयोजी व दो एक-सयोजी परमाणु या उनके समूह से भी सयोग कर सकता है। जैसे—

$$H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH, \quad H_3C-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}, \quad O=C=O, \quad H-C\equiv N$$

मेथेनॉल ऐसीटिक अम्ल कार्बन डाइ-ऑक्साइड हाइड्रोजन साइआनाइड

(2) **कार्बन परमाणुओ में परस्पर एक दूसरे से संयोग करने की महान क्षमता होती है**—कार्बन परमाणुओ का श्रृखलीकरण (Linking) *अर्थात् परस्पर श्रृखला बनाने की प्रवृत्ति को श्रृखलन (Catenation) कहते हैं। इस गुण की सहायता से,* कार्बनिक अणुओं की सरचना के स्पष्टीकरण के सम्बन्ध मे अनेक तथ्य प्राप्त होते हैं। कार्बन परमाणुओ के श्रृंखलन की रीति का ज्ञान, अर्थात् कि क्या अणु ऋजु श्रृखल (straight chain) यौगिक है या शाखित श्रृंखल (branched chain) है अथवा सवृत श्रृखल (closed chain) यौगिक है, जैसे—

C—C—C—C, C—C(C)(C), [C त्रिभुज], [C चतुर्भुज], [C षट्भुज]

ऋजु श्रृखला शाखित श्रृखला सवृत श्रृखला

या यह ज्ञान कि C परमाणु परस्पर एकल-बन्ध, युग्म-बन्ध अथवा त्रि-बन्ध अर्थात्

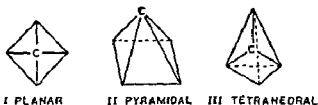
$$C-C, \; C=C, \; C\equiv C$$

से सयुक्त हैं किसी कार्बन अणु की सरचना रचने के लिए पर्याप्त सामग्री देता है।

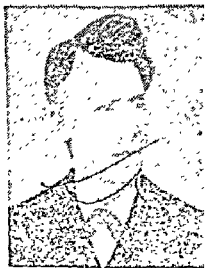
(3) **कार्बन के यौगिकों की ज्यामिति (Geometry)**—कार्बन परमाणु की चतु सयोजकता को निम्नलिखित किसी भी तीन आकृतियो म दर्शाया जा सकता है :

(i) **समतलीय (Planar)**—इस आकृति मे कार्बन परमाणु तथा चारो प्रतिस्थापी एक तल मे होन है [देखो चित्र 2 2 (I)]।

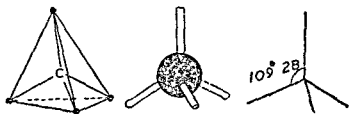
(ii) पिरैमिडी (Pyramidal)—इस आकृति मे चारों प्रतिस्थापी एक व के चारो कोनो पर स्थित होते हैं और कार्बन परमाणु वर्ग तल के ऊपर या नी उपस्थित होता है [देखो चित्र 2·2 (II)]।

(iii) चतुष्फलकीय (Tetrahedral)—इस आकृति मे चारो प्रतिस्था एक चतुष्फलक के चारों शीर्षों पर तथा कार्बन परमाणु चतुष्फलक के केन्द्र प उपस्थित रहता है [देखो चित्र 2 2 (III)]।

I PLANAR II PYRAMIDAL III TETRAHEDRAL

चित्र 2·2. कार्बन की चार संयोजकताओं का अंतरिक्ष मे सम्भावित विन्यास

लेबेल (Le Bel) और वैंट हाफ (Van't Hoff) ने 1874 मे अलग-अल कार्य करते हुए लगभग एक समय पर ही यह बताया कि कार्बनिक परमाणु की केव

जोसेफ ए० लेबेल (1847-1930) जेकब एच० वैंट हॉफ (1852-1911

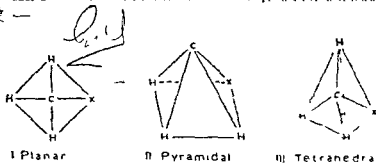
चतुष्फलकीय संरचना होती है। उनके अनुसार कार्बन परमाणुओं की चा संयोजकताएं चतुष्फलक के चारो कोनों की ओर दिष्ट होती हैं और इसके केन्द्र कार्बन परमाणु स्थित होता है (देखो चित्र 2·3)।

आजकल संयोजकता का चिह्न, सहसंयोजी बंध के रूप मे पहचाना जाता है ; प्रत्येक रेखा (संयोजकता चिह्न) साझी हुए इलेक्ट्रॉन युग्म को निरूपित करती है।

चित्र 2.3. कार्बन परमाणु की चतुष्फलकीय संरचना

कार्बन के चारों सहसंयोजी बंध एक-दूसरे के साथ समान कोण बनाते हैं, यह 109°28' का होता है। इन वैज्ञानिको की कार्बन परमाणु के केवल चतुष्फलकीय होने की धारणा निम्न तथ्यो पर आधारित है

(i) जब मेथेन के चार हाइड्रोजन परमाणुओं मे से कोई भी एक परमाणु एक-संयोजी परमाणु या मूलक X(=Cl, Br, OH आदि) द्वारा प्रतिस्थापित होता है, तो केवल एक ही मोनो-प्रतिस्थापित उत्पाद, CH_3X प्राप्त होता है। इससे सिद्ध होता है कि कार्बन की सभी संयोजकताएँ समान हैं व सममितत व्यवस्थित (Symmetrically arranged) हैं। यह चित्र 2.2 मे दर्शाए गए सभी सम्भावित विन्यासो से सम्भव है।

(ii) जब मेथेन के दो हाइड्रोजन परमाणु दो एक-संयोजी परमाणुओं या मूलको X, Y से प्रतिस्थापित होते हैं तब भी एक ही द्वि प्रतिस्थापित उत्पाद, CH_2XY बनता है। यह तथ्य तीनो विन्यासो को सही मानते हुए नही समझा जा सकता जैसे कि आगे की पंक्तियो मे स्पष्ट है।

CH_3X को निम्न संरचनाओ मे से किसी एक संरचना से प्रदर्शित कर सकते हैं —

चित्र 2.4 CH_3X की सम्भावित ज्यामितियाँ

ये सभी संरचनाएँ केवल एक ही समावयवी का होना मानती है। परन्तु जब हम CH_2XY की संरचनाएँ इन्ही प्रकार से समझाते हैं तो हम देखते है कि पहली

दो सरचनाओ (I व II) मे दो समावयवी प्रदर्शित होते है जैसा कि नीचे दिखाया गया है—

(अ) दो ज्यामितियाँ एक-दूसरे से भिन्न

(ब) दो ज्यामितिया एक दूसरे से भिन्न (स) दो ज्यामितिया एक दूसरे के समान

चित्र 2 5 (अ) (ब) और (स) CH_2XY की सम्भावित ज्यामितिया

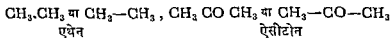
चूकि CH_2XY एक ही समावयवी बनाता है अत इसकी सरचना केवल III (चतुष्फलकीय) द्वारा ही दी जा सकती है।

कार्बनिक यौगिकों का विभिन्न सूत्रो द्वारा निरूपण—कार्बनिक यौगिको का आणविक सूत्रो के अतिरिक्त निम्न प्रकार के सूत्रो की सहायता से भी निरूपण किया जाता है

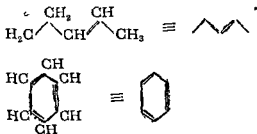
(1) सरचनात्मक सूत्र (Structural formula)— इस प्रकार के सूत्रो मे इस बात का ध्यान रखा जाता है कि एकल बंध को एक लाइन से, द्विबंध को दो लाइनो से तथा त्रिबंध को तीन लाइनो से प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ मेथेन, एथिलीन व एसीटिलीन को निम्न सरचना द्वारा प्रदर्शित करते हैं

```
     H            H       H
     |             \     /
  H—C—H             C=C        ,      H—C≡C—H
     |             /     \
     H            H       H
   मेथन           एथिलीन              ऐसीटिलीन
```

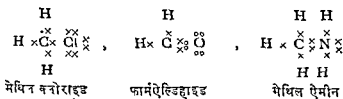
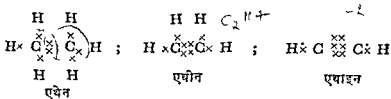
(2) संघनित सूत्र (Condensed formula)—इन सूत्रों में विभिन्न बन्धों को नहीं दर्शाया जाता है और न ही इसकी सहायता से अणु की ज्यामिति का पता लगता है। इनमें विभिन्न समूह को बिन्दु या लाइन से सम्बन्धित करते हैं। जैसे—

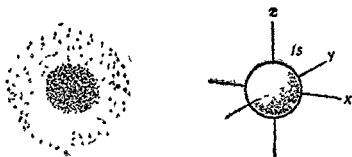
$CH_3.CH_3$ या CH_3-CH_3 , $CH_3\,CO\,CH_3$ या $CH_3-CO-CH_3$
एथेन ऐसीटोन

(3) रेखीय सूत्र (Line formula)—जब यौगिकों के अणुओं में लम्बी-लम्बी शृंखलाएँ होती हैं या वे बहु-रिंग वाले यौगिक होते हैं तो उनके अणुओं के सूत्र बनाने के लिए अल्प हस्त सूत्र का प्रयोग करते हैं। इन्हें रेखीय सूत्र कहते हैं। जैसे—

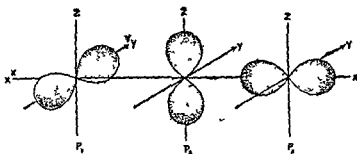
H_2C / CH_2 \ CH // CH \ CH_3 ≡ ⁄⁄

HC, CH, CH, CH, HC, CH (बेंज़ीन वलय) ≡ ⬡

(4) इलेक्ट्रॉनिक सूत्र (Electronic formula)—इस प्रकार के सूत्रों में अणुओं में उपस्थित सभी परमाणुओं के बाह्यतम कोशों के युग्मित व अयुग्मित सभी इलेक्ट्रॉनों को प्रदर्शित किया जाता है। कुछ अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र नीचे दिए गए हैं। इसी प्रकार अन्य कार्बनिक यौगिकों के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र भी विद्यार्थी स्वयं लिखें।

H H / H× C ×× C × H / H H — एथेन ; H H / H ×C××C× H — एथीन ; H× C ⁙ C× H — एथाइन

H / H ×C× Cl / H — मेथिल क्लोराइड , H / H× C ×× O — फार्मऐल्डिहाइड , H H / H × C × N / H H — मेथिल ऐमीन

इलेक्ट्रॉन के विषय में आधुनिक धारणा—क्योंकि बड़े से बड़े परमाणु के व्यास से भी प्रकाश का तरंग-दैर्घ्य (Wavelength) हजारों गुना होता है, इससे

इससे उच्च ऊर्जा-तल पर अगला $2s$ कक्षक होता है। यह भी $1s$ की भांति गोलाकार होता है लेकिन आकार मे बडा होता है।

चित्र 2 6 परमाण्वीय कक्षक , s कक्षक , केन्द्र पर नाभिक

$2s$ से आगे उच्च ऊर्जा-तल पर समान ऊर्जा वाले तीन $2p$ कक्षक होते हैं (देखो चित्र 2 7)।

चित्र 2 7 परमाण्वीय p कक्षक , अक्ष परस्पर लम्बवत है।

प्रत्येक p- कक्षक डम्बल आकृति [केन्द्र पर प्रसाधित (pressed) लम्बा तथा फूला हुआ गुब्बारा] का होता है । इसमें दो पालियाँ (lobes) होती है तथा नाभिक इन दोनो के मध्यवर्ती होता है। p- कक्षको के अक्ष प्रत्येक आपस म लम्बवत् होती हैं। इन्हे p_x, p_y, p_z द्वारा निरूपित करते हैं जहाँ x y, z प्रत्येक कक्षक की अक्ष हैं।

तृतीय ऊर्जा तल मे s व p कक्षको के अतिरिक्त d उपकोश मे आर्बिटल्स होते हैं जिन्हें d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} $d_{x^2-y^2}$ व d_{z^2} द्वारा निरूपित किया जाता है। कार्बनिक रसायन मे केवल d आर्बिटल्स तक का ही ज्ञान आवश्यक है, अत d आर्बिटल्स की जानकारी के लिए किसी अकार्बनिक रसायन की पुस्तक को देखिए।

इलेक्ट्रॉनिक व्यवस्था सम्बन्धी कुछ नियम—कुछ महत्त्वपूर्ण नियम नीचे दिए गए हैं :—

(अ) **एक कोश में इलेक्ट्रॉन की कुल सख्या** (Total number of electrons in a shell)—किसी भी कोश मे इलेक्ट्रॉन की कुल सख्या $2n^2$ से अधिक नहीं हो सकती। यहा n कोश की मुख्य क्वान्टम सख्या (Principal quantum number) है। इस प्रकार K कोश (सबसे अन्दर का) जिसकी मुख्य क्वान्टम सख्या 1 है, मे 2 से अधिक इलेक्ट्रॉन नही होगे। इसी प्रकार L कोश मे $8(2\times2^2)$ तथा M कोश मे 18 (2×3^2) इलेक्ट्रॉन होते है।

(ब) **पाउली का अपवर्जन नियम** (Pauli's exclusion principle)—यह नियम वास्तव मे परमाणु मरचना रूपी महल का शिलाधार है। इसके अनुसार परमाणु के सभी इलेक्ट्रॉन का विभेद होना आवश्यक है (All the electrons in any one atom must be distinguishable)। इस तरह यदि एक ही ऑर्बिटल मे दो परमाणु स्थित हैं तो उनका चक्रण या स्पिन (spin) भिन्न होगा। इसका अर्थ यह हुआ कि ऑर्बिटल मे दो से अधिक इलेक्ट्रॉन नही हो सकते।

(स) **हुण्ड का नियम** (Hund's rule)—जब तक कि किसी उपकोश के सभी ऑर्बिटल्स में कम-से-कम एक इलेक्ट्रॉन न हो जाय तब तक कोई भी ऑर्बिटल दो इलेक्ट्रॉन नही रख सकता। यह प्रकृति के सिद्धान्त जैसा ही है कि पहले एक उपकोश के सभी ऑर्बिटलों मे एक-एक इलेक्ट्रॉन बँट जाता है फिर उसके बाद जो बचता है उसका बटना पुनः प्रारम्भ होता है। अगले पृष्ठ पर 1 से 10 तक के परमाणु क्रमाक (atomic number) वाले तत्वों की इलेक्ट्रॉन व्यवस्थाएँ दी गई हैं। जैसा कि आप जानते हैं कि किसी तत्व का जितना परमाणु क्रमाक हाता है उसमे उपस्थित इलेक्ट्रॉन की सख्या ठीक उतनी ही होती है अर्थात् जिस तत्व की परमाणु सख्या 10 होगी उसमे 10 ही इलेक्ट्रॉन होगे।

सारणी 2·1. प्रथम दस तत्वों के इलेक्ट्रॉन विन्यास

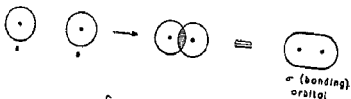
परमाणु सख्या	तत्व	K कोश	L कोश			
		1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
1	H	↓				
2	He	↑↓				
3	Li	↑↓	↓			
4	Be	↑↓	↑↓			
5	B	↑↓	↑↓	↓		
6	C	↑↓	↑↓	↓	↓	
7	N	↑↓	↑↓	↓	↓	↓
8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↓↑	↓
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

सह-सयोजी बन्ध का ऑर्बिटल निरूपण (Orbital representation of Covalent bond) परमाण्वीय ऑर्बिटल्स का अतिव्यापन, σ और π बन्ध या σ और π ऑर्बिटल्स—अब तक विकसित धारणाओ से स्पष्ट है कि s ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉन मे कोई दिशात्मक प्रभाव (directional effect) नही होता है, उसकी ऊर्जा नाभिक पर महत्तम होती है, उसके चारो ओर गोल मे सममितत बटित रहती है और गोले की परिधि पर उसका मान लगभग नगण्य हो जाता है। p-परमाण्वीय ऑर्बिटल का इलेक्ट्रॉन एक निश्चित दिशा मे अभिविन्यस्त (oriented) रहता है, दूसरे परमाण्वीय ऑर्बिटल से 90° का कोण बनाता है उसकी ऊर्जा नाभिक पर शून्य होती है और डम्बल ऑर्बिटल की परिसीमा पृष्ठ (boundary surface) पर उसका मान नगण्य होता है।

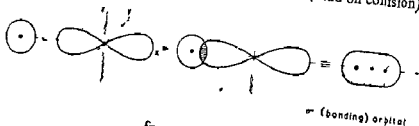
उपरोक्त सूचना के आधार पर हम परमाणुओ के अतिव्यापन द्वारा अणुओ का बनना समझा सकते हैं। परमाण्वीय ऑर्बिटल का अतिव्यापन निम्न प्रकार से हो सकता है :

(i) $s-s$ अतिव्यापन—इसमे एक परमाणु का s ऑर्बिटल दूसरे परमाणु (समान तथा असमान) के s ऑर्बिटल से अतिव्यापन करता है। उदाहरणार्थ, जब हाइड्रोजन (इलेक्ट्रॉन विन्यास $1s^1$) का एक परमाणु दूसरे हाइड्रोजन परमाणु से

संयोग करता है तो s-s अतिव्यापन कर एक आणविक ऑर्बिटल बनाता है (देखिए चित्र 2 8)।

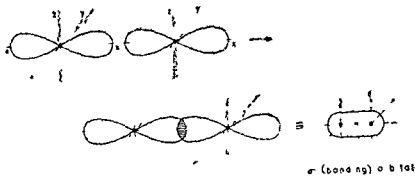
σ (bonding) orbital

चित्र 2 8 s s अतिव्यापन

इस प्रकार से s-s अतिव्यापन के फलस्वरूप जो बन्ध बनता है उसे σ बन्ध या σ आर्बिटल कहते है। जो आणविक ऑर्बिटल बनता है वह सॉसेज (sausage) या अंडे की आकृति का होता है। हाइड्रोजन और लीथियम के परमाणु भी लीथियम हाइड्राइड का अणु बनाते समय s s अतिव्यापन करते हैं। ग्रीक भाषा में σ का प्रयोग s शब्द के लिए किया जाता है।

(ii) s p अतिव्यापन—इस प्रकार के अतिव्यापन में एक परमाणु का s-ऑर्बिटल दूसरे परमाणु के p-आर्बिटल से सम्मुख टक्कर (head on collision)

चित्र 2 9 s p अतिव्यापन

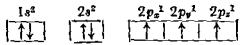
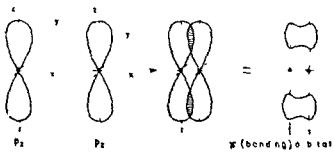
करता है और एक आणविक आर्बिटल बनाता है (देखो चित्र 2 9)। उदाहरणार्थ जब हाइड्रोजन (इलेक्ट्रॉन विन्यास $1s^1$) और क्लोरीन (इलेक्ट्रॉन विन्यास $1s^2$, $2s^2$ $2p^6$, $3s^2$, $3p_x^2$, $3p_y^2$, $3p_z^1$) संयोग करते हैं और हाइड्रोजन क्लोराइड का अणु बनाते है तो इसम हाइड्रोजन परमाणु का s आर्बिटल क्लोरीन के p-आर्बिटल से सम्मुख टक्कर करता है तथा s-p अतिव्यापन कर आणविक आबिटल बनाता है। इस प्रकार के अतिव्यापन मे भी सिगमा (σ) बन्ध बनता है।

(iii) p p अतिव्यापन—यह दो प्रकार से हो सकता है, एक तो सम्मुख टक्कर द्वारा (जिसे समाक्षीय अतिव्यापन भी कहते हैं) और दूसरा सपार्श्विक (collateral) अतिव्यापन।

जब क्लोरीन इलेक्ट्रॉन विन्यास ($1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p_x^2$, $3p_y^2$, $3p_z^1$) का एक परमाणु दूसरे क्लोरीन परमाणु से संयोग करता है तो पहली प्रकार का p p अतिव्यापन होता है (देखो चित्र 2 10)। इस प्रकार के अतिव्यापन मे सिगमा (σ)

चित्र 2 10 p p अतिव्यापन (समाक्षीय)

बन्ध बनता है। ब्रोमीन और क्लारीन के अणुओ के बनते समय भी इसी प्रकार अतिव्यापन होता है।

अब नाइट्रोजन अणु के बनने पर विचार करो। नाइट्रोजन का निम्न इलक्ट्रान विन्यास होता है —

$1s^2$	$2s^2$	$2p_x^1$	$2p_y^1$	$2p_z^1$
↑↓	↑↓	↑	↑	↑

इस प्रकार नाइट्रोजन के परमाणु मे $2p$ आर्बिटल में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रा स होते हैं। जब नाइट्रोजन का अणु (N_2) बनता है तब नाइट्रोजन का एक p आर्बिटल दूसरे नाइट्रोजन परमाणु के एक p-आर्बिटल से अतिव्यापन कर एक σ बन्ध बनाता है। अब प्रत्येक नाइट्रोजन परमाणु के दो बचे हुए p आर्बिटल जो एक दूसरे से और साथ ही सिगमा बन्ध के समतल से समकोण बनाते हैं p p अतिव्यापन (सपार्श्विक) द्वारा दो पाई (π) बन्ध या π आर्बिटल बनाते हैं (देखो चित्र 2 11)। इस प्रकार नाइट्रोजन के अणु मे एक सिगमा और दो पाई बन्ध होते है।

चित्र 2 11 p p अतिव्यापन (सपार्श्विक)

उपर्युक्त वर्णन के आधार पर σ और π बन्धो को निम्न प्रकार परिभाषित कर सकते है —

σ बन्ध—वह आणविक ऑर्बिटल, जो दो परमाण्वीय s-ऑर्बिटलो, या एक s और एक p परमाण्वीय ऑर्बिटलो या p p परमाण्वीय ऑर्बिटलों के समाक्षीय अतिव्यापन से बनता है, सिगमा (σ) बन्ध कहलाता है।

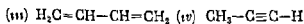
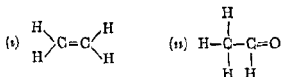
π बन्ध—वह आणविक ऑर्बिटल, जो दो समानान्तर अक्ष वाले परमाण्वीय ऑर्बिटलो के अतिव्यापन से बनता है पाई (π) बन्ध कहलाता है।

σ बन्ध बनते समय ऑर्बिटलो के अक्षो पर अत्यधिक अतिव्यापन होता है, अत ये प्रबल बन्ध होते हैं। इसके विपरीत π बन्ध मे चूंकि सपार्श्विक अतिव्यापन होता है अत σ बन्ध की अपेक्षा दुर्बल होते हैं। इनकी बन्धन ऊर्जाओ मे 15 कि० कैलोरी प्रति मोल के लगभग अन्तर होता है। σ और π बन्ध की आकृतिया नीचे दिखाई गई है—

चित्र 2 12 σ और π बन्ध

उदाहरण 1 निम्नलिखित यौगिकों मे σ व π बन्धो को प्रदर्शित कीजिए :

(i) $H_2C=CH_2$ (ii) $H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{C}=O$

(iii) $H_2C=CH-CH=CH_2$ (iv) $CH_3-C\equiv C-H$

उत्तर—(i) प्रत्येक C—H बन्ध मे σ बन्ध है तथा C=C मे एक σ व एक π बन्ध है।

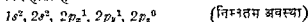
(ii) C—H व C—C मे σ बन्ध है तथा C=O मे एक σ एक π बन्ध है।

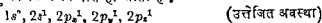
(iii) C—H व C—C मे σ बन्ध है तथा C=C मे एक σ व एक π बन्ध है।

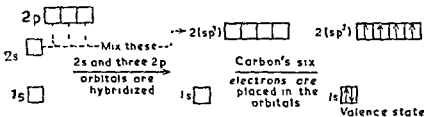
(iv) C≡C मे एक σ व दो π बन्ध हैं जबकि C—C व C—H बन्धों मे σ बन्ध है।

सकेत—एकल बन्ध सदैव ही सिगमा बन्ध होते है जबकि द्विबन्ध मे एक σ व एक π तथा त्रिबन्ध मे एक σ व दो π बन्ध होते हैं।

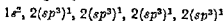
कक्षको का सकरण (Hybridisation of Orbitals) और सकर कक्षक (Hybrid Orbitals)—हम जानते हैं कि निम्नतम अवस्था मे C परमाणु का इलेक्ट्रॉन विन्यास इस प्रकार होता है—

$1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ (निम्नतम अवस्था)

अत इसकी सयोजकता दो होनी चाहिए। लेकिन लगभग प्रत्येक कार्बनिक यौगिक मे C-परमाणु चतु सयोजी होता है तथा इसके चारो एकल बन्ध (ऊर्जा तथा बन्ध लम्बाई मे) समान होते हैं। कार्बन की चतु सयोजकता का स्पष्टीकरण करने के लिए 2s ऊर्जा तल के दो इलेक्ट्रॉन्स मे से एक $2p_z$ मे वर्धित कर दिया जाता है। फलत कार्बन परमाणु का निम्न विन्यास हो जाता है :—

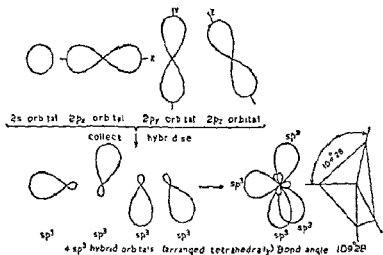
$1s^2, 2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ (उत्तेजित अवस्था)

यदि ऊर्जा आरेख पर प्रत्येक ऑर्बिटल को एक बाक्स के रूप मे समझा जाए और कल्पना की जाए कि दूसरी कक्षा के चारो ऑर्बिटल (एक 2s व तीन 2p) चित्र 2 13 मे दिखाये अनुसार पुन व्यवस्थित हो जाते हैं (यह ध्यान रखना आवश्यक है कि यहाँ ऑर्बिटलो की पुनः व्यवस्था होती है न कि इलेक्ट्रॉनो की) तो कार्बन के छ इलेक्ट्रॉन नई ऑर्बिटलों मे हुण्ड नियम के अनुसार जैसा कि चित्र मे दिखाया गया है, बट जायेगे।

2p □□□
2s □ - - - Mix these - - → 2(sp³) □□□□ 2(sp³) [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓]
2s and three 2p orbitals are hybridized → Carbon's six electrons are placed in the orbitals
1s □ 1s □ 1s [↑↓]
Valence state

चित्र 2 13 ऑर्बिटलो का सकरण

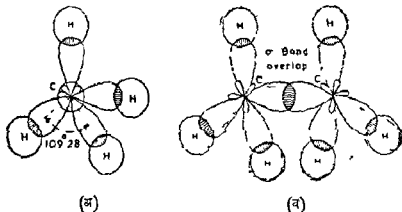
अब कार्बन परमाणु अपनी नई सयोजकता अवस्था (Valence state) मे आ जायेगा जो निम्न प्रकार होगी :—

$$1s^2, 2(sp^3)^1, 2(sp^3)^1, 2(sp^3)^1, 2(sp^3)^1$$

ऐसी परिस्थिति मे एक 2s कक्षक तथा तीन 2p कक्षक सयुक्त होकर चार तुल्य तथा समान ऊर्जा वाले सकर कक्षक बनाते है। इन्हे sp^3 सकर कक्षक कहते हैं। **इस प्रकार असमान परमाण्वीय कक्षकों के एक साथ सयुक्त होने के प्रक्रम को सकरण (hybridisation) तथा परिणामी कक्षको को सकर कक्षक (hybrid orbitals) कहते हैं।**

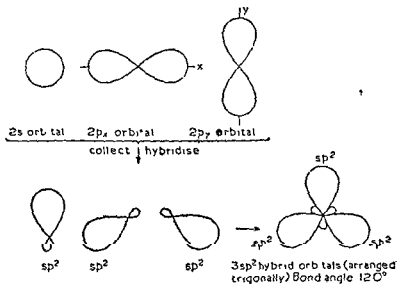
सकरण के प्रकार (Types of hybridisation)

(1) sp^3 या चतुष्फलकीय सकरण (Tetrahedral hybridisation)—जैसा ऊपर बताया जा चुका है कि जब सकरण प्रक्रिया मे एक s और तीन p परमाण्वीय ऑर्बिटल भाग लेते है तो इसे sp^3 (पढो एस पी थ्री) सकरण कहते हैं। चारो sp^3 सकर ऑर्बिटल चतुष्फलकीय विन्यास में व्यवस्थित हो जाते है और एक दूसरे से 109° 28′ का कोण बनाते है (देखो चित्र 2 14)।

चित्र 2 14 sp^3 सकरण

मेथेन और एथेन का ऑर्बिटल निरूपण—मेथेन मे चार कार्बन परमाणु के sp^3 कक्षक चार हाइड्रोजन परमाणुओ के 1_s कक्षको से अतिव्यापित होकर चार सहसयोजी एकल बन्ध (σ-सिगमा बन्ध) बनाते हैं। ये अन्तरिक्ष मे समान रूप से व्यवस्थित होते है तथा किसी भी दो H—C—H बन्धों के बीच का कोण 109°28′

(अ) (ब)

चित्र 2 15 (अ) मेथेन का ऑर्बिटल निरूपण (ब) एथेन का ऑर्बिटल निरूपण

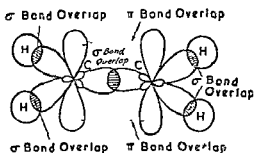
होता है। एथेन में प्रत्येक कार्बन परमाणु के तीन संकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के s कक्षकों से अतिव्यापित होते है तथा एक कार्बन परमाणु का चौथा sp^3 संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के चौथे sp^3 संकर कक्षक से अतिव्यापित होता है। इसमें सभी सहसंयोजी बन्ध (C—H या C—C) एकल बन्ध बनाते है। मेथेन और एथेन के ऑर्बिटल चित्रण चित्र 2 15 मे दिए गए है।

(2) **sp^2 संकरण या त्रिकोणीय संकरण** (Trigonal hybridisation)—**द्विबन्ध या युग्म बन्ध** (Double bond)—यहा हम यह बतायेंगे कि कार्बन परमाणुओं के मध्य युग्म-बन्ध का निर्माण किस प्रकार होता है। प्रायोगिक तथ्य साक्षी हैं कि समचतुष्फलक C-परमाणु की अवस्था C=C (कार्बन-कार्बन युग्म बन्ध) की आवश्यकताओं की पूर्ति नहीं करती है। अत. यहा एक विभिन्न प्रकार के संकरण की कल्पना करना आवश्यक है। यहा कार्बन परमाणुओं मे sp^2 संकरण होता है। यह एक 2s तथा दो 2p कक्षकों से बनता है। परिणामी तीनो sp^2 संकर कक्षक सर्व प्रकार समान तथा समतलीय (coplanar) होते हैं (देखो चित्र 2·16)। जैसा कि आगे बताया गया है, प्रत्येक sp^2 संकर कक्षक के बीच का कोण 120° का होता है।

चित्र 2 16 sp^2 संकरण

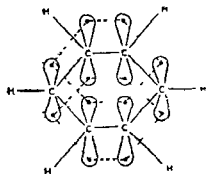
इस प्रकार के संकरण में एक 2p कक्षक अपरिवर्तित रहता है, तथा sp^2 संकर कक्षकों के लम्बवत होता है। इस प्रकार के संकरण के परिणामस्वरूप C=C

बन्ध का निर्माण होता है। इन कार्बन परमाणुओं की नई संयोजकता अवस्था निम्न होती है :

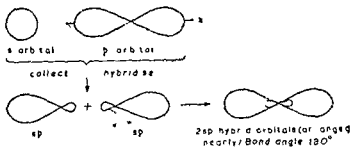
$$1s^2, 2(sp^2)^1, 2(sp^2)^1, 2(sp^2)^1, 2p_z^1$$

युग्म बन्ध से ग्रन्थित प्रत्येक C-परमाणु में तीन समान, समतलीय sp^2 कक्षक होते हैं। एथिलीन के अणु में (देखो चित्र 2'17) इनमें से दो कक्षक (प्रत्येक C-परमाणु से) हाइड्रोजन परमाणु के साथ सहसंयोजी बन्ध (σ बन्ध) बनाते हैं। अवशिष्ट एक sp^2 कक्षक, प्रत्येक C-परमाणु का, दो कार्बन परमाणुओं के बीच एक सहसंयोजी बन्ध (σ बन्ध) बनाता है। इस प्रकार दो कार्बन तथा चार हाइड्रोजन परमाणु सब एक ही तल पर स्थित होते हैं।

चित्र 2'17. एथिलीन का ऑर्बिटल निरूपण

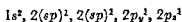
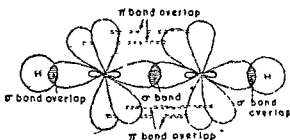
इस तल के लम्बवत् अपरिवर्तित $2p_z$ कक्षक (प्रत्येक C-परमाणु का) बच रहता है। उपरोक्त प्रकार से व्यवस्थित दो परमाणुओं के बीच ये बचे हुए दो $2p_z$ कक्षक परस्पर अतिव्यापन करते हैं, तथा दो C-परमाणुओं के बीच π (पाई) बन्ध बनाते है। अत स्पष्ट है कि दो कार्बन परमाणुओं के बीच युग्म बन्ध में एक σ बन्ध तथा एक π बन्ध होता है (देखो चित्र 2'17)।

यह एक रुचिकर बात है कि कार्बन कार्बन-युग्म बन्ध (C=C) कार्बन-कार्बन एकल बन्ध (C—C) के प्रतिकूल घूमने में स्वतन्त्र नही होत हैं, अतः इनके घूर्णन (rotation) में अड़चन रहती है।

चत्र 2'18 वेन्ज़ीन का ऑर्बिटल निरूपण

वेन्ज़ीन मे भी sp^2 संकरण होता है। इसके आणविक ऑर्बिटल का निरूपण चित्र 2'18 में दिया गया है। यहा वेन्ज़ीन में उपस्थित π बन्ध ही चित्रित किए गए हैं, σ बन्ध केवल लाइनों द्वारा ही दर्शाए गए हैं।

(3) sp सकरण या विकर्ण सकरण (Digonal hybridisation)—त्रिबन्ध (Triple bond) —C≡C—मे कार्बन परमाणुओ पर sp सकरण होता है। इसमें एक 2_s तथा एक $2p$ कक्षक सयुक्त होकर दो sp सकर कक्षक बनाते है। दोनो sp सकर कक्षक समान तथा समरेखीय (collinear) होते है (देखो चित्र 2·19)।

चित्र 2·19. sp संकरण

—C≡C— मे प्रत्येक कार्बन परमाणु की संयोजकता अवस्था निम्न होती है :—

$1s^2, 2(sp)^1, 2(sp)^1, 2p_y^1, 2p_z^1$

ऐसीटिलीन के अणु मे इनमे से एक sp कक्षक एक हाइड्रोजन परमाणु के साथ सहसयोजी σ बन्ध बनाता है तथा प्रत्येक C-परमाणु का शेष sp कक्षक

चित्र 2·20. ऐसीटिलीन का ऑर्बिटल निरूपण

पारस्परिक अति-व्यापन से दोनो C परमाणुओ के बीच एक σ बन्ध बनाते है। प्रत्येक C-परमाणु के शेष दो $2p$ कक्षक जो कि एक दूसरे से लम्बवत होते है, अतिव्यापन कर दोनो कार्बन परमाणुओं के बीच दो π बन्ध बनाते है। अत C≡C मे एक σ बन्ध तथा दो π बन्ध होते हैं (देखो चित्र 2 20)।

कार्बन परमाणुओ मे सभी सभव हाइब्रिड कक्षको के प्रकारो का अगले पृष्ठ पर सारणी 2·2 मे सक्षेपण किया गया है।

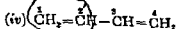
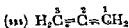
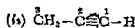
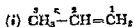
सारणी 2.2. कार्बन परमाणु में कक्षको का हाइब्रिडीकरण

मूल अवस्था	s^2	p_x	p_y	
उत्तेजित अवस्था	s	p_x	p_y	p_z
s-कक्षक सकरित होती है—				
(1) एक p-कक्षक के साथ (sp हाइब्रिडीकरण या विकर्ण (Digonal) सकरण)	sp	sp	p	p
(2) दो p-कक्षको के साथ (sp^2 सकरण या त्रिकोणीय (Trigonal) सकरण)	sp^2	sp^2	sp^2	p
(3) तीन p-कक्षको के साथ (sp^3 सकरण या चतुष्फलकीय (Tetrahedral) सकरण)	sp^3	sp^3	sp^3	sp^3

भिन्न-भिन्न सकरणों मे H—C—H सह-संयोजी बन्धन कोण निम्न है .
चतुष्फलकीय सकरण—109°28′
त्रिकोणीय सकरण—120°, (360/3)
विकर्ण सकरण—180° (360/2)

उदाहरण 2. निम्नलिखित अणुओं में कार्बन परमाणुओं पर किस प्रकार का सकरण है :—

(i) $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$ (ii) $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}-H$

(iii) $H_2\overset{3}{C}=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$ (iv) $\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$

उत्तर—(i) कार्बन 1 व 2 पर sp^2 सकरण जबकि कार्बन परमाणु स० 3 पर sp^3 सकरण है।

(ii) कार्बन परमाणु 1 व 2—sp सकरण
कार्बन परमाणु 3—sp^3 सकरण

(iii) कार्बन परमाणु 1 व 3 पर sp^2 संकरण
तथा कार्बन परमाणु 2 पर sp संकरण

(iv) चारो कार्बन परमाणुओ पर sp^3 सकरण है।

संकेत—यदि कोई भी कार्बन परमाणु 4σ बन्धो से बन्धित हो तो उस पर sp^3 संकरण होता है। जब 3 σ व 1 π बन्ध से बन्धित हो तो sp^2 तथा 2 σ व 2π बन्धो से बन्धित कार्बन परमाणु पर sp सकरण होता है।

सहसंयोजी बन्ध की विशेषताएँ—आणविक ऑर्बिटल धारणा के आधार पर सहसंयोजी बन्ध की कुछ प्रमुख विशेषताओ को सरलता से समझाया जा सकता है जो निम्न वर्णित है —

(1) **बन्ध लम्बाई या बन्ध आयाम** (Bond length)—सहसयोजी बन्ध की एक प्रमुख विशेषता उसकी बन्ध लम्बाई है। **किसी सहसयोजी बन्ध के दो बधीय परमाणुओ के नाभिको की दूरी को** *बन्ध आयाम (bond distance)* **या बन्ध लम्बाई कहते हैं।**

बन्ध लम्बाइया ऐंगस्ट्रम मात्रक (Angstrom units) मे व्यक्त की जाती है। ऐंगस्ट्रम मात्रक 10^{-8} सेमी के बराबर होता है।

पॉउलिंग (Pauling) और हगिन्स (Huggins) ने प्रस्तावित किया कि किसी सहसयोजी बन्ध A—B की लम्बाई परमाणु A और B की सहसयोजी त्रिज्याओ* r_A और r_B के योग के बराबर होती है। अत.

$$A—B \text{ बन्ध की बन्ध लम्बाई} = r_A + r_B$$

कुछ सहसयोजी त्रिज्याओ के मान निम्न सारणी 2 3 में दिए गए है :

सारणी 2·3. कुछ साधारण सहसयोजी त्रिज्याएँ (Covalent radii) (Å में)

परमाणु	सहसयोजी त्रिज्याएँ	परमाणु	सहसयोजी त्रिज्याएँ
C (एकल बन्धीय)	0·77	O (एकल बन्धीय)	0 74
C (द्वि-बन्धीय)	0 67	O (द्वि-बन्धीय)	0 62
C (त्रि-बन्धीय)	0 60	Cl	0 99
H	0 37	Br	1·14

* दो एक से परमाणुओं के नाभिकों के बीच की दूरी का आधा उस परमाणु की सहसयोजी त्रिज्या कहलाती है जबकि वे एक-दूसरे से मिलकर बन्ध बनाते हैं।

कुछ अणुओ की बन्ध लम्बाइया नीचे निकाली गई हैं ;

C—C (एथेन मे) $=0{\cdot}77+0{\cdot}77=1{\cdot}54$ Å

C=C (एथीन मे) $=0{\cdot}67+0{\cdot}67=1{\cdot}34$ Å

C≡C (ऐसीटिलीन मे) $=0{\cdot}60+0{\cdot}60=1{\cdot}20$ Å

C—Cl (CH_3Cl मे) $=0{\cdot}77+0{\cdot}99=1{\cdot}76$ Å

C—H (मेथेन मे) $=0{\cdot}77+0{\cdot}37=1{\cdot}14$ Å

सहसयोजी त्रिज्याओ की सहायता से बन्ध लम्बाइयो के लगभग मान ही प्राप्त हो सकते है (देखो सारणी 2·4), क्योकि अस्थानीकरण (delocalisation), सकरण विद्युत-ऋणात्मकता आदि जैसे कई कारक है जो भिन्न-भिन्न अणुओ मे भिन्न-भिन्न प्रकार से बध लम्बाइयो को काफी सीमा तक प्रभावित करते हैं। इस प्रकार ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स (बेन्जीन) मे C—C बन्ध लम्बाई 1·39 Å है जो C—C व C=C बन्धो की बन्ध लम्बाइयो का औसत है, इसीलिए उसमे न तो सही तौर पर एकल बन्ध के ही गुण उपस्थित रहते है और न ही द्विबन्ध के।

कार्बनिक यौगिको मे बन्ध लम्बाई भौतिक विधियो जैसे क्रिस्टलो का X-किरण विश्लेषण या वाष्पों द्वारा X-किरण, इलेक्ट्रॉनो अथवा प्रोटॉनो का विवर्तन या स्पेक्ट्रमी विधियो आदि द्वारा मापी जाती है।

कुछ प्रमुख बन्ध लम्बाइया सारणी 2·4 मे दी गई है।

सारणी 2·4. कुछ बन्धों की बन्ध लम्बाइयां (Å मे)

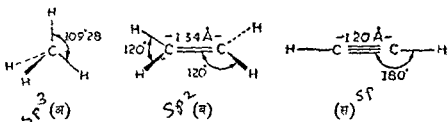
बन्ध	बन्ध लम्बाई	बन्ध	बन्ध लम्बाई
C—C (सतृप्त)	1 54	C—Cl	1·78
C=C (द्विबन्ध)	1 34	C—Br	1·93
C≡C (त्रिबन्ध)	1 20	C—I	2 12
C—H	1 07	C—N	1·47
H—H	0 75	C—O	1·43
Cl—Cl	1 99	C=O	1·22
O—H	0 96		

(2) बन्धन कोण (Bond angle)—किसी भी अणु के दो सन्निकट बन्धों के बीच के कोण को बन्धन कोण कहते हैं।

यह पहले ही बताया जा चुका है कि CX_4 प्रकार के यौगिकों मे कार्बन परमाणु अपने चारों बन्धो को इस प्रकार बनाता है कि चारो जुडे हुए परमाणु

समचतुष्फलक के कोनों पर विद्यमान रहते है। प्रत्येक X—C—X का बन्धन कोण 109°28′ का होता है और यह मान कार्बन का सामान्य सयोजी कोण होता है (देखो चित्र 2·21 अ)। यह बन्धन कोण हाइब्रिडीकरण के अनुसार बदलता रहता है। एथिलीन मे, जिसमे sp^2 सकरण (त्रिकोणीय संकरण) होता है, H—C—H बन्धन कोण 120° है जबकि ऐसीटिलीन मे, जहा sp सकरण (विकर्ण सकरण) होता है, H—C—C बन्धन कोण 180° है। जल मे H—O—H बन्धन कोण

H, 109°28, C, H, H, H — 1·34 Å —, 120°, 120°, H, C, C, H, H — 1·20 Å —, H, C, C, H, 180°

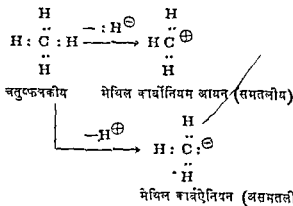
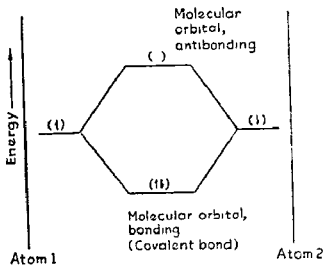
(अ) (ब) (स)

चित्र 2·21. (अ) मेथेन, (ब) एथिलीन और (स) ऐसीटिलीन की ज्यामितियां

104°27′ और अमोनिया में H—N—H बन्धन कोण 106°48′ होता है जिससे यह प्रतीत होता है कि इनके अणुओ की रचना भी चतुष्फलक से मिलती-जुलती होनी चाहिए। दोनो ही उदाहरणो मे बन्धन कोण 109°28 से कम होता है। इसका कारण यह है कि इन अणुओ मे अन्तर-इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण (inter-electronic repulsion) होता है। जब मेथेन से एक हाइड्रोजन परमाणु को इलेक्ट्रॉन युग्म सहित अलग करते है तो प्राप्त मेथिल धनायन (CH_3^+) मे H—C—H बन्धन कोण 120° (समतलीय) हो जाता है जिससे कि इलेक्ट्रॉनीय प्रतिकर्षण कम से कम हो। परन्तु, मेथिल ऋणायन ($:CH_3^{\ominus}$) का असमतलीय विन्यास (non-planar configuration) होना चाहिए और उसे लगभग चतुष्फलकीय होना चाहिए।

$$\mathrm{H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H} \xrightarrow{-:H^{\ominus}} \mathrm{H\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}}^{\oplus}$$

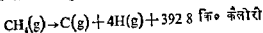
चतुष्फलकीय मेथिल कार्बोनियम आयन (समतलीय)

$$\xrightarrow{-H^{\oplus}} \mathrm{H:\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:^{\ominus}}$$

मेथिल कार्बऐनियन (असमतलीय)

(3) **बन्धन ऊर्जा (Bond Energy) या बन्धन सामर्थ्य (Bond strength)**—सहसयोजी बन्ध बनने के लिए, दो परमाणुओं की स्थिति इस प्रकार होनी चाहिए कि एक का ऑर्बिटल दूसरे के ऑर्बिटल पर अतिव्यापित हो और प्रत्येक मे एक-एक इलेक्ट्रॉन (विपरीत स्पिन वाले) होने चाहिएँ। जब ऐसा होता है तब दो परमाण्वीय ऑर्बिटल मिलकर दो नये आणविक ऑर्बिटल बनाते है (देखो चित्र 2·22)। प्राप्त

चित्र 2·22. सहसयोजी बन्ध का बनना

आणविक ऑर्बिटलों मे से एक की ऊर्जा परमाण्वीय ऑर्बिटल की अपेक्षा कम और दूसरे की अधिक होती है। दोनों ही इलेक्ट्रॉन जैसा चित्र 2 22 मे दिखाया गया है, कम ऊर्जा वाले आणविक ऑर्बिटल मे अपना स्थान ग्रहण करते हैं तथा कम ऊर्जा रखने के कारण अधिक स्थाई होते हैं। परिणामस्वरूप जब बन्ध बनता है तब ऊर्जा का निकास होता है। **एक मोल पदार्थ में परमाणुओ के मध्य बन्ध बनने के लिए या उनके मध्य बन्धनो को तोडने के लिए जितनी ऊर्जा की मात्रा की आवश्यकता होती है, उसे बन्धन सामर्थ्य या बन्धन वियोजन ऊर्जा** (Bond dissociation energy) कहते हैं। सदैव ही बन्ध बनने मे ऊर्जा का निकास होता है और बन्ध के टूटते समय ऊर्जा की आवश्यकता अर्थात् ऊर्जा का शोषण होता है।

मेथेन मे C—H बन्ध की बन्धन ऊर्जा इस प्रकार निकाली जाती है। हम यह जानते हैं कि मेथेन की कणीकरण ऊष्मा (heat of atomisation) 392 8 कि० कैलोरी प्रति मोल है।

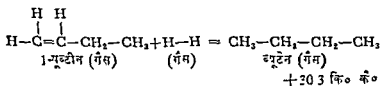
$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) + 392\ 8 \text{ कि० कैलोरी}$$

चूंकि मेथेन मे 4 समान C—H बन्ध हैं अत: C—H बन्ध की वन्धन ऊर्जा निकालने के लिए हम मेथेन की कणीकरण ऊष्मा मे 4 का भाग देंगे। इसलिए मेथेन मे C—H वन्ध की वन्धन ऊर्जा=392 8/4=98·2 कि० कै०। कुछ वन्धो की औसत बन्धन ऊर्जाएँ सारणी 2·5 मे दी गई हैं।

सारणी 2·5 कुछ बन्धो की बन्धन ऊर्जाएँ (कि० कै० प्रति मोल मे, 25°C पर)

बन्ध	बन्धन ऊर्जा	बन्ध	बन्धन ऊर्जा
द्विव परमाण्वीय (Diatomic) अणु		बहु परमाण्वीय (Polyatomic) अणु	
H—H	104 2	C—H	93 7
O=O	119 1	C—C	82 6
N≡N	225 8	C=C	145 8
F—F	36 6	C≡C	199 6
Cl—Cl	58 0	N—H	93 4
Br—Br	46 1	O—H	110 6
H—F	134 6	C—F	116
H—Cl	103 2	C—Cl	81
H—Br	87 5	C—Br	68
C=O	255 8	C—I	51
(कार्बन मोनोऑक्साइड मे)		C—O	85 5
I—I	36 1	C≡N	212 6
H—I	71 4	C=O(HCHO मे)	166
		C=O(CH_3CHO मे)	176
		C=O(कीटोन्स मे)	179

बन्धन ऊर्जा की उपयोगिता—बन्धन ऊर्जा की सहायता से कई बातो का ज्ञान होता है जिसमे से कुछ प्रमुख का वर्णन नीचे दिया गया है :

(i) इसकी सहायता से अभिक्रिया ऊष्मा का पता लगाया जा सकता है। माना कि हमे 1-ब्यूटीन के हाइड्रोजनीकरण को अभिक्रिया ऊष्मा का पता लगाना है। इसे हम बन्धन ऊर्जाओ की सहायता से निम्न प्रकार पता लगा सकते है। 1-ब्यूटीन के हाइड्रोजनीकरण की क्रिया निम्न प्रकार है

$$\underset{\text{1-ब्यूटीन (गैस)}}{H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_3}+\underset{\text{(गैस)}}{H-H} = \underset{\text{ब्यूटेन (गैस)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} + 30\ 3 \text{ कि० कै०}$$

इस अभिक्रिया मे टूटने वाले एव नये बनने वाले बन्धो की बन्धन ऊर्जाओ की गणना नीचे दी गई है :

टूटने वाले बन्ध	अवशोषित ऊष्मा
H—H	—104·2
C=C	—145 8
	योग —250 कि० कैलोरी प्रति मोल
बनने वाले बन्ध	निकसित ऊष्मा
C—C	+82 6
2×C—H	+2×98·7=197 4
	योग +280 कि० कैलोरी

अत: निकसित ऊष्मा का परिणामी मान = +280—250
= +30 कि० कैलोरी

जो वास्तविक अभिक्रिया ऊष्मा (30·3 कि० कै०) के लगभग बराबर है। अत यदि अभिक्रिया की अभिक्रिया ऊष्मा नही पता हो तो विभिन्न बन्धन ऊर्जाओ की सहायता से इसका मान निकाला जा सकता है।

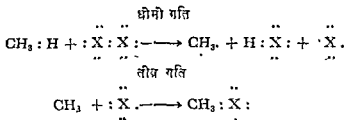
(ii) बन्धन ऊर्जाओ की सहायता से तत्वो की आपेक्षिक विद्युत-ऋणताओ का ज्ञान किया जा सकता है। उदाहरणार्थ ऊपर दी गई तालिका से हमे ज्ञात है कि H . H और C C बन्धो की बन्धन ऊर्जाएँ क्रमश: 104 2 और 82 6 कि० कैलोरी है। यदि यह मान लिया जाय कि C : H बन्ध की बन्धन ऊर्जा उपरोक्त दोनो बन्धो की बन्धन ऊर्जाओ के जोड का आधा होती है तब C : H बन्ध की बन्धन ऊर्जा 1/2 (104 2+82·6)=93 4 कि० कैलोरी होनी चाहिए। सारणी 2·5 से इसका मान 98·7 कि० कै० है। चूकि इन दोनो मानो मे अन्तर है अतएव C : H बन्ध मे शतप्रतिशत सहसयोजी गुण नही होगा वरन् यह आशिक आयनिक बन्ध गुण भी रखेगा। (C : H बन्ध का आशिक आयनिक गुण उनकी भिन्न भिन्न विद्युत-ऋणताओ के कारण होता है) अत: विद्युत-ऋणता और बन्धन ऊर्जा मे एक सरल सम्बन्ध होता है और बन्धन ऊर्जाओ की सहायता से वैज्ञानिको ने आपेक्षिक विद्युत-ऋणताओ का पता लगा लिया है।

(iii) इसकी सहायता से किसी अभिक्रिया की क्रिया का पता लगाया जा सकता है। उदाहरणार्थ हम यहाँ पर मेथेन के क्लोरीनीकरण और फ्लोरीनीकरण की क्रियाओ का अध्ययन करेंगे। ऐसा सम्भव है कि ये क्रियाएँ निम्न क्रियाविधि द्वारा हों .

धीमी गति

$$CH_3 : H + :\ddot{X}:\ddot{X}: \longrightarrow CH_3 \cdot + H:\ddot{X}: + \cdot\ddot{X}\cdot$$

तीव्र गति

$$CH_3 + :\ddot{X}\cdot \longrightarrow CH_3:\ddot{X}:$$

जहा X=F या Cl

ऊपर दी गई तालिका से विदित है कि C—H और Cl—Cl की बन्धन ऊर्जाएँ, क्रमशः 98 7 और 58 0 कि० कैलोरी हैं। अतः इन बन्धो के टूटने मे 98 7+58 0=156·7 कि० कैलोरी ऊष्मा की आवश्यकता होगी, जबकि H—Cl बन्ध बनाने मे केवल 103·2 कि० कैलोरी ऊष्मा का ही निकास होता है। चूकि इन दोनो मानो मे अपेक्षाकृत अधिक अन्तर है, अतः मेथेन का क्लोरीनीकरण उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा सम्भव नही है।

C—H और F—F की बन्धन ऊर्जाओ का योग 98·7+36 6=135·3 कि० कैलोरी है। यह H—F बन्ध की बन्धन ऊर्जा (134·6 कि० कैलोरी) के काफी समीप है। अत, मेथेन का फ्लोरीनीकरण उपरोक्त क्रियाविधि द्वारा हो सकता है।

प्रश्न

1. कार्बनिक यौगिको की रचना के सरचनात्मक सिद्धान्त पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखो।

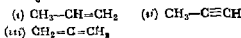
2. सक्षिप्त टिप्पणी लिखो—
   (अ) वैद्युत संयोजी बन्ध
   (ब) सहसयोजी बन्ध
   (स) उप-सहसयोजी बन्ध

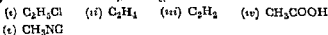
3 (अ) निम्नलिखित पदो की व्याख्या कीजिए—
   (*i*) ऑर्बिटल (*ii*) इलेक्ट्रॉन का आवेश अभ्र
   1*s* ऑर्बिटल के इलेक्ट्रॉन घनत्व का आप किस प्रकार चित्रण करेंगे ?

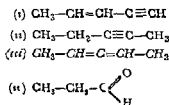
   (ब) (*i*) σ बन्ध तथा (*ii*) π बन्ध निर्माण हेतु दो *p*-ऑर्बिटल किस प्रकार अतिव्यापन करते हैं ? चित्रो द्वारा समझाइए। इनमे से कौन सा बन्ध प्रबल होता है और क्यों ?

4. (अ) निम्नलिखित पदो से आप क्या समझते हैं—
   (*i*) σ-कार्बन परमाणु की उत्तेजित अवस्था
   (*ii*) σ-आणविक ऑर्बिटल
   (*iii*) π-आणविक ऑर्बिटल

(ब) संकर ऑर्बिटल का क्या अभिप्राय है ? निम्नलिखित संरचनाओं में प्रत्येक कार्बन परमाणु पर उसका संकरण दर्शाइए :—

(i) $CH_3-CH=CH_2$ (ii) $CH_3-C\equiv CH$
(iii) $CH_2=C=CH_2$

5 (अ) कार्बन परमाणु बन्ध बनाने के लिए कब sp^3, sp^2 और sp संकर ऑर्बिटल का उपयोग करता है ?

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र लिखो—
(i) C_2H_5Cl (ii) C_2H_4 (iii) C_2H_2 (iv) CH_3COOH
(v) CH_3NC

6 (अ) σ और π बन्ध से आप क्या समझते हैं ? निम्नलिखित यौगिकों में σ व π बन्धों को दर्शाइए—

(i) $CH_3-CH=CH-C\equiv CH$
(ii) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$
(iii) $CH_3-CH=C=CH-CH_3$
(iv) $CH_3-CH_2-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}$

(ब) उपरोक्त सभी संरचनाओं में प्रत्येक कार्बन परमाणु पर संकरण के प्रकार को भी दर्शाइए।

7 (अ) निम्नलिखित के ऑर्बिटल चित्र बनाइए—
(i) मेथेन (ii) एथीन और (iii) एथाइन

(ब) निम्नलिखित पदों की व्याख्या कीजिए—
(i) सहसंयोजक बन्ध (ii) संकरण तथा
(iii) लेवेल एवं वान्ट हॉफ सिद्धान्त

8 (अ) निम्नलिखित पदों की सोदाहरण व्याख्या कीजिए—
(i) बन्ध लम्बाई (ii) बन्धन कोण एवं (iii) उन्धन ऊर्जा

(ब) एक कार्बन परमाणु के—
(i) दो sp संकर ऑर्बिटलों
(ii) तीन sp^2 संकर ऑर्बिटलों तथा
(iii) चार sp^3 संकर ऑर्बिटलों के चित्र बनाइए और उनका अभिविन्यास भी दीजिए।

9. बन्ध लम्बाई से क्या समझते हो ? निम्नलिखित अणुओं में कार्बन-कार्बन बन्ध लम्बाइयाँ क्या-क्या हैं—

(अ) एथेन, (ब) एथीन, (स) एथाइन, (द) बेन्ज़ीन

10 बताइये कि निम्नलिखित अणुओ मे किस प्रकार का सकरण है तथा उनमे सयोजक बन्धन कोण क्या हैं ?

(अ) एथेन (ब) एथीन (स) एथाइन

11 बन्धन ऊर्जा की परिभाषा दो । इसके मुख्य मुख्य दो उपयोग भी दो ।

12 रिक्त स्थानो की पूर्ति कीजिए—

(i) कार्बन परमाणु मे तीन - कक्षक होते हैं ।

(ii) एथेन मे सकरण होता है ।

(iii) एक ही कक्षक के दो इलेक्ट्रॉनों के चक्रण की दिशा होती है ।

(iv) बेन्जीन के कार्बन परमाणुओ मे सकरण होता है ।

(v) ऐसीटिलीन के कार्बन परमाणुओ मे सकरण होता है ।

(vi) एथीन में कार्बन कार्बन बन्ध की बन्ध लम्बाई है जबकि एथेन में यह लम्बाई - होती है ।

(vii) ऐसीटिलीन मे H—C—C बन्धन कोण है ।

[उत्तर—(i) $2p$ (ii) sp^3 (iii) विपरीत (iv) sp^2 (v) sp (vi) 1 34 Å, 1 54 Å (vii) 180°]

13 (अ) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए—

(i) सिग्मा बन्ध, (ii) बन्धन सामर्थ्य ।

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रानिक सूत्र दीजिए—

(i) प्रोपेनॉल 2, (ii) एथिल ऐमीन (iii) एथिल ऐसीटेट (iv) एथेनैल (राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

14 ऑर्बिटल के सकरण के विषय मे क्या जानते हो ? निम्नलिखित प्रकार के सकरण के विषय में लिखिए व प्रत्येक के एक साधारण यौगिक के आर्बिटल का चित्र बनाइए—

(i) sp^3 (ii) sp^2 (iii) sp

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

15 (अ) निम्नलिखित के इलेक्ट्रानिक सूत्र दीजिए—

(i) एथाइन (ii) एथिल ऐमीन (iii) मेथिल ऐल्डिहाइड, (iv) एथेनोइक अम्ल, (v) टेट्राक्लोरो मेथेन ।

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए—

(i) π बन्ध, (ii) बन्धन लम्बाई (iii) बन्धन कोण ।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

16 (अ) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए—

(i) sp-सकरण (ii) बन्धन लम्बाई

(ब) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

(i) कार्बेमाइड, (ii) ऐथेनोइक अम्ल (iii) टेट्राक्लोरो मेथेन

(iv) एथेनॉल

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

17 (अ) निम्नलिखित के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र दीजिए—

(i) ऐसीटिल क्लोराइड (ii) मेथेनैल (iii) यूरिया (iv) एथिल ऐमीन।

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए—

(i) π-बन्ध (ii) हाइब्रिडीकरण।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

18. (अ) ऑर्बिटलों के संकरण का क्या अर्थ है ? उचित उदाहरण देते हुए sp, sp^2 तथा sp^3 प्रकार के संकरण का विवेचन कीजिए।

(राजस्थान पी०एम०टी०, 1974)

(ब) निम्नलिखित यौगिकों में विभिन्न बन्धों की लम्बाई व बन्धन कोण का मान लिखिए—

(i) मेथेन (ii) एथिलीन (iii) ऐसीटिलीन

यह ज्ञात है कि H—, C—, C= और C≡ की सहसंयोजी त्रिज्याएँ क्रमश, 0 30 Å 0 77 Å, 0 67 Å और 0 60 Å है।

(राजस्थान टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1976)

19 बताइए कि प्रश्न 6 (अ) के अन्तर्गत दी गई संरचनाओं में प्रत्येक बन्ध के बनने में किस प्रकार के ऑर्बिटल का अतिव्यापन होता है ?

3

कार्बनिक यौगिकों का वर्गीकरण तथा नामकरण

(Classification and Nomenclature of Organic Compounds)

कार्बनिक यौगिको का वर्गीकरण

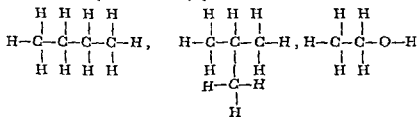
कार्बनिक यौगिक मुख्यत: तीन वर्गों मे बाँटे जाते है :

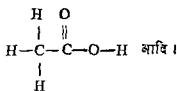
(अ) ऐलिफैटिक (Aliphatic), विवृत्त शृखला (Open-chain) या अचक्रीय (Acyclic) यौगिक

(ब) कार्बोसाइक्लिक (Carbocyclic), आइसोसाइक्लिक (Isocyclic) या होमोसाइक्लिक (Homocyclic) यौगिक

(स) विषमचक्रीय (Heterocyclic) यौगिक

(अ) **ऐलिफैटिक यौगिक**—ऐलिफैटिक शब्द (ग्रीक शब्द ऐलिफर-फैट अर्थात् वसा) आरम्भ मे उन यौगिको को नाम देने मे प्रयोग किया जाता था जो साधारणतया वसा (fats) मे पाए जाते थे। इनमे कार्बन परमाणु परस्पर एक अशाखित (unbranched) अथवा शाखित (branched) विवृत्त शृखला मे जुडे होते हैं। चूंकि इन यौगिको मे सिरे के कार्बन परमाणु एक-दूसरे से जुडे हुए नही होते है इसीलिए इन्हें अचक्रीय यौगिक भी कहा जाता है। कुछ साधारण ऐलिफैटिक यौगिको के उदाहरण नीचे दिये गए हैं—

```
  H  H  H  H            H  H  H             H  H
  |  |  |  |            |  |  |             |  |
H—C—C—C—C—H ,       H—C—C—C—H ,       H—C—C—O—H
  |  |  |  |            |  |  |             |  |
  H  H  H  H            H  |  H             H  H
                        H—C—H
                           |
                           H
```

n ब्यूटेन (सरल शृखला) — आइसो-ब्यूटेन (शाखित शृखला) — एथिल ऐल्कोहॉल

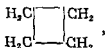
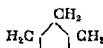
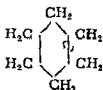
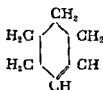
$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$ आदि।

ऐसीटिक अम्ल

(ब) कार्बोसाइक्लिक यौगिक—इनकी वलयी सरचना (Ring Structure) होती है, जिनमे वलय निर्माता परमाणु सभी कार्बन के होते हैं। इसीलिए इन्हे कार्बोसाइक्लिक यौगिक कहा जाता है। कार्बोसाइक्लिक यौगिको को दो भागो मे बाटा जाता है :

(i) ऐलिसाइक्लिक यौगिक (Alicyclic Compounds)
(ii) ऐरोमैटिक यौगिक (Aromatic Compounds)

(i) ऐलिसाइक्लिक यौगिक—वे यौगिक जिनमे वलयी सरचना होती है, और जिनके गुण विवृत शृखला यौगिको से काफी मिलते-जुलते होते हैं, ऐलिसाइक्लिक यौगिक कहलाते हैं। कुछ ऐलिसाइक्लिक यौगिको के उदाहरण नीचे दिए हैं

CH_2, H_2C—CH_2 (साइक्लो प्रोपेन), H_2C—CH_2, H_2C—CH_2 (साइक्लो ब्यूटेन), CH_2, H_2C, CH_2, H_2C—CH_2 (साइक्लो पेन्टेन)

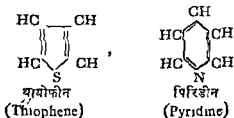
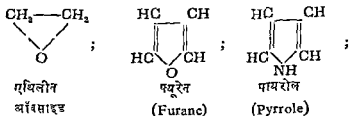
साइक्लो प्रोपेन साइक्लो ब्यूटेन साइक्लो पेन्टेन

CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, CH_2 (साइक्लो हेक्सेन), CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH, CH (साइक्लो हेक्सीन)

साइक्लो हेक्सेन साइक्लो हेक्सीन

(ii) ऐरोमैटिक यौगिक—ये यौगिक सामान्यत बेन्जीन के व्युत्पन्न होते हैं। इस प्रकार के अधिकाश यौगिकों मे एक विशेष प्रकार की मीठी गन्ध (Aroma माने मीठी गन्ध) होती है। इसीलिए इन्हे ऐरोमैटिक यौगिक कहते हैं। कुछ साधारण उदाहरण अगले पृष्ठ पर दिये गये हैं।

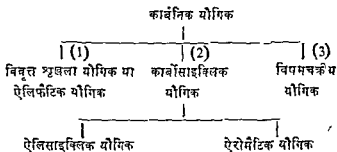
CH, HC, CH, HC, CH, CH (बेन्जीन), C CH_3, HC, CH, HC, CH, CH (टालुईन), C COOH, HC, CH, HC, CH, CH (बेन्जोइक अम्ल)

बेन्जीन टालुईन बेन्जोइक अम्ल

इनमे C— वलय (Carbon-Ring) की मुख्य विशेषता एकान्तर द्वि-बन्ध (Alternate double bond) है।

(स) विषम-चक्रीय यौगिक—ये वे चक्रीय यौगिक हैं जिनमें कम से कम एक परमाणु वलय (Ring) मे कार्बन से भिन्न हो। साधारणतया विषम परमाणु वलय मे C, N या S होते हैं। उदाहरणार्थ—

सक्षेप मे उपरोक्त वर्गीकरण को इस प्रकार भी दिखा सकते है—

कार्बनिक यौगिक

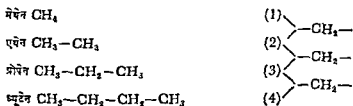
- (1) विवृत्त शृखला यौगिक या ऐलिफैटिक यौगिक
- (2) कार्बोसाइक्लिक यौगिक
  - ऐलिसाइक्लिक यौगिक
  - ऐरोमैटिक यौगिक
- (3) विषमचक्रीय यौगिक

सजातीय श्रेणी (Homologous Series)—पैराफिन्स के सूत्रो का प्रेक्षण करने पर हमे ज्ञात होता है कि प्रत्येक सदस्य का सूत्र अपने पहले सदस्य के सूत्र से CH_2 मूलक द्वारा बढ जाता है। उदाहरणार्थ—

मेथेन CH_4 (1)

एथेन CH_3-CH_3 (2)

प्रोपेन $CH_3-CH_2-CH_3$ (3)

ब्यूटेन $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (4)

(1) और (2), (2) और (3), (3) और (4) के बीच का अन्तर: $-CH_2-$

इस प्रकार बने हुए यौगिको की माला जिसके दो क्रमागत सदस्यो के आणविक सूत्र मे $—CH_2$ ग्रुप का अन्तर रहता है, सजातीय श्रेणी (Homologcus Series) कही जाती है, और श्रेणी के सदस्य परस्पर एक-दूसरे के समजात (Homologue) कहलाते हैं।

कार्बनिक यौगिको के इस गुण को जिसके कारण वे सजातीय श्रेणी बनाते हैं, सजातीयता (Homology) कहते हैं।

इसी प्रकार कार्बनिक रसायन मे अन्य वर्गों के यौगिक जैसे ऐल्कीन, ऐल्काइन, ऐल्कोहॉल, ऐल्डिहाइड आदि भी सजातीयता दर्शाते हैं।

सजातीय श्रेणियो के लक्षण (Characteristics)—सजातीय श्रेणियो के कुछ मुख्य लक्षण निम्न हैं :—

(1) सजातीय श्रेणी के सदस्यो को किसी एक सामान्य सूत्र से प्रदर्शित कर सकते हैं। उदाहरणार्थ, ऐल्केन्स का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2}, ऐल्कीन्स का C_nH_{2n} व ऐल्कोहॉल्स का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}OH$ होता है, जहाँ n कार्बन परमाणुओं की सख्या को दर्शाता है।

(2) दो क्रमागत समजातो के अणुसूत्रो मे CH_2 समूह का अन्तर होता है।

(3) समजात आपस मे बनाने की कई विधियो व रासायनिक गुणों के दृष्टिकोण से काफी मिलते-जुलते होते हैं।

(4) जैसे जैसे हम श्रेणी मे ऊपर चढते हैं (अणुभार के आरोही क्रम मे) या नीचे आते हैं (अणुभार के अवरोही क्रम मे) तो इन यौगिको के भौतिक गुणो मे एक नियन्त्रित श्रेणीकरण (gradation) पाते हैं।

क्रियात्मक समूह (Functional group)—कार्बनिक रसायन अनेको सजातीय श्रेणियो का अध्ययन है। किसी भी सजातीय श्रेणी का विशेष गुण उसमे उपस्थित किसी क्रियात्मक समूह (Functional group) के कारण होता है।

एक परमाणु या परमाणुओ का समूह जिसके कारण कार्बनिक यौगिकों के किसी विशेष कुटुम्ब (Family) की सरचना व गुणो को प्रदर्शित किया जा सके, क्रियात्मक समूह कहलाता है। उदाहरणार्थ एल्किल ऐलाइड्स का क्रियात्मक समूह हैलोजेन परमाणु है तथा ऐल्कीन्स व ऐल्कोहॉल्स मे क्रियात्मक समूह क्रमश: $C=C$ व $—OH$ ग्रुप हैं। कुछ विशेष क्रियात्मक समूह सारणी 3 1 मे वर्णित हैं—

सारणी 3·1. कुछ प्रमुख क्रियात्मक समूह

क्रियात्मक समूह		निर्मित यौगिकों का वर्ग	प्रारूपिक सदस्य
संरचना	नाम		
(1) $C=C$	द्विबन्ध	ऐल्कीन्स	$CH_2=CH_2$, एथिलीन
(2) $C\equiv C$	त्रिबन्ध	ऐल्काइन्स	$CH\equiv CH$, ऐसीटिलीन
(3) $-OH$	हाइड्रॉक्सी वर्ग	ऐल्कोहॉल्स	CH_3-OH, मेथिल ऐल्कोहॉल
(4) $>C=O$	कार्बोनिल वर्ग	ऐल्डिहाइड या कीटोन	$CH_3-C(=O)-H$, ऐसेट-ऐल्डिहाइड, $(CH_3)_2C=O$, ऐसीटोन
(5) $-C(=O)-OH$	कार्बोक्सिलिक वर्ग	कार्बोक्सिलिक अम्ल	$CH_3-C(=O)-OH$, ऐसीटिक अम्ल
(6) $-C\equiv N$	साइआनो वर्ग	साइआनाइड्स	CH_3-CN, मेथिल साइआनाइड
(7) $-C(=O)-NH_2$	ऐमिडो वर्ग	ऐमाइड्स	$CH_3-CO-NH_2$, ऐसेट-ऐमाइड
(8) $-N(\rightarrow O)=O$	नाइट्रो वर्ग	नाइट्रोपैराफिन्स	CH_3-NO_2, नाइट्रोमेथेन
(9) $-NH_2$	ऐमीनो वर्ग	ऐमीन्स (प्राइमरी)	CH_3-NH_2, मेथिल ऐमीन
(10) $-O-$	ईथर वर्ग	ईथर्स	$C_2H_5-O-C_2H_5$, डाइ-एथिल ईथर

कार्बनिक यौगिकों की नाम पद्धति—कार्बनिक यौगिको के नामकरण की साधारणतया निम्न तीन पद्धतिया हैं

(*i*) रूढ पद्धति (Trivial system)

(*ii*) व्युत्पन्न प्रणाली (Derived system)

(*iii*) आई यू पी ए सी (*International Union of Pure and Applied* Chemistry) पद्धति या जेनेवा प्रणाली (Geneva system)

(*i*) रूढ पद्धति—इस पद्धति मे साधारणतया यौगिको के नाम, उनके स्रोत जिनसे वे व्युत्पन्न है या प्राप्त होते हैं के प्रसग से दिए जाते है, या यौगिको के नाम उनके किसी विशेष गुण से सम्बन्धित होते हैं।

ऐसे नाम प्राय पुराने हो गए हैं । नामकरण के लिए क्रमबद्ध नियमो के प्रचलन के पूव तक ही ये नाम अपनाये गये थे । उदाहरण के लिए, हाइड्रोकार्बन CH_4, जो दलदल से प्राप्त एक गैस है, मार्श गैस (Marsh Gas) के नाम से पुकारी जाती थी। इसी प्रकार सेब (पाइरस मेलस) से प्राप्त अम्ल को मैलिक अम्ल, मूत्र (Urine) से प्राप्त अम्ल को यूरिक अम्ल और घोडे के मूत्र (Horse urine) से प्राप्त अम्ल को हिप्यूरिक अम्ल कहा गया।

(*ii*) व्युत्पन्न प्रणाली—इस पद्धति मे नामो की व्युत्पत्ति तर्कपूर्ण और क्रमबद्ध तरीके से होती है। जैसे ऐल्किल मूलक या ऐल्किल वर्ग बहुत से नामो के लिए आरम्भ देने को पर्याप्त होता है।

मेथिल	CH_3	मेथेन	CH_4 से
एथिल	C_2H_5	एथेन	C_2H_6 से

अब, माना इन वर्गों से एक हैलोजेन परमाणु सलगित होता है, तो उसका नाम ऐल्किल हैलाइड दिया जाता है। जैसे कि CH_3Cl—मेथिल क्लोराइड, C_2H_5I एथिल आयोडाइड कहे जाते हैं।

(*iii*) आई यू पी ए सी प्रणाली (आई. यू सी या जेनेवा प्रणाली)—*1892 मे जेनेवा सम्मेलन मे इन्टरनेशनल केमिकल कांग्रेस (International* Chemical Congress) ने सरल और अधिकतर अनुप्रयोज्य सिद्धान्तो पर आधारित नामकरण के लिए प्रणाली की युक्ति की। आई० यू० सी० के आगामी सम्मेलनो मे इस प्रणाली का शोधन और सुधार होता गया (इसीलिए इस प्रणाली का नाम आई०यू०सी० प्रणाली पडा)। आगे इस पद्धति को जेनेवा प्रणाली या पद्धति कहेंगे। जेनेवा प्रणाली नाम अनिवार्य रूप से यौगिक की आणविक सरचना पर आधारित होता है, अत यह इसके अन्य नामो की अपेक्षा अच्छा होता है, कारण कि यह नाम के साथ-साथ यौगिक की सरचना का यथार्थ चित्रण भी करता है। इस प्रणाली मे

और अधिक सुधार लाने के लिए समय-समय पर प्रयास किया गया। एक समय लीज (Liege, Belgium) में 1930 मे इसी लिए सम्मेलन हुआ था। आई० यू० सी० प्रणाली का 1958 में आई०यू०पी०ए०सी० (International Union of Pure and Applied Chemistry) में थोड़ा रूपान्तरण कर दिया है। लेकिन दोनो प्रणालियों के नामकरण मे विशेष अन्तर नही है।

कार्बनिक यौगिकों के मुख्य वर्गों और उनके नामकरण से पूर्व हम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति की कुछ मुख्य-मुख्य बातो पर प्रकाश डालेंगे।

(क) जेनेवा नामतन्त्र की आधारशिला पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स (या ऐल्केन्स) की श्रेणी है, जो कि मेथेन (CH_4) से आरम्भ होती है और CH_2 समूह की वृद्धि के साथ लम्बी शृंखला बनाती हुई बढती है। इस श्रेणी के प्रथम चार सदस्यो के वे ही नाम (मेथेन, एथेन, प्रोपेन और ब्यूटेन) रखे गए है जो कि पहले से प्रचलित हैं। आगे के नाम उनमे उपस्थित लम्बी से लम्बी विवृत्त शृंखला में विद्यमान कार्बन परमाणुओं की सख्या के आधार पर रखे गए हैं। जैसे C_5H_{12} को पेन्टेन (ग्रीक भाषा में पेन्टा का अर्थ है पांच), C_6H_{14} को हेक्सेन (हेक्सा का अर्थ है छ), $C_{10}H_{22}$ को डेकेन (डेका का अर्थ है दस) आदि कहा जाता है।

(ख) अन्य कार्बनिक यौगिको को ऐल्केन्स का ही व्युत्पन्न माना जाता है और प्रत्येक अभिलाक्षणिक समूह को निश्चित अनुलग्नो (suffixes) या पूर्वलग्नो (prefixes) से निरूपित किया जाता है। कुछ वर्गों के साधारण नाम, उनके आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा अनुलग्नो और पूर्वलग्नो का वर्णन नीचे अलग-अलग तालिकाओं मे दिया गया है।

सारणी 3 2. साधारण नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा अनुलग्न

वर्ग का साधारण नाम	क्रियात्मक समूह	आई०यू०पी०ए०सी० नाम	अनुलग्न (Suffix)
पैराफिन	C—C बन्ध	ऐल्केन	—ane (—ऐन)
ओलिफिन	C=C बन्ध	ऐल्कीन	—ene (—ईन)
ऐसीटिलीन	C≡C बन्ध	ऐल्काइन	—yne (—आइन)

ऐल्कोहॉल	—OH	ऐल्केनॉल	—ol (—आल)
ऐल्डिहाइड	—(C*) HO	ऐल्केनैल	—al (—ऐल)
कीटोन	>(C*)=O	ऐल्केनान	one (—ऑन)
कार्बोक्सिलिक अम्ल	—(C*)OOH	ऐल्केनॉइक अम्ल	—oic (अम्ल) (—ऑइक अम्ल)
अम्ल हैलाइड	—(C*)O—X जहा X=हैलोजेन	ऐल्केनायल हैलाइड	—oyl halide (—आयल हैलाइड)
अम्ल ऐमाइड	—(C*)ONH_2	ऐल्केन ऐमाइड	—amide (—ऐमाइड)
ऐसिड एस्टर	—(C*)OOR	ऐल्किल ऐल्केनाएट	R oate (ऐल्किल . ओएट)
ऐमीन	—NH_2	ऐल्किल ऐमीन	—amine (—ऐमीन) कोई अनुनाम नही/ साधारण नाम जैसा ही नाम होता है।
नाइट्राइल	—(C*)≡N	ऐल्केन नाइट्राइल	—nitrile नाइट्राइल)

*जिस कार्बन परमाणु को कोष्ठक ( ) के अन्दर दिखाया गया है, उसको ऐल्केन मूल शृंखला के नाम मे गिना जाता है।

सारणी 3·3. साधारण नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम तथा पूर्वलग्न

वर्ग का साधारण नाम	क्रियात्मक समूह	आई०यू०पी०ए०सी० नाम	पूर्वलग्न (Prefix)
मोनोहैलोजेन व्युत्पन्न	—X (X=हैलोजेन)	हैलोऐल्केन	Halo—(हैलो—)
डाइहैलोजेन व्युत्पन्न	$—X_2$	डाइहैलो ऐल्केन	Dihalo— (डाइहैलो—)
ट्राइहैलोजेन युत्पन्न	$—X_3$	ट्राइहैलो ऐल्केन	Trihalo— (ट्राइहैलो—)
ईथर	—OR	ऐल्कॉक्सी ऐल्केन	R—oxy (ऐल्किल—ऑक्सी—)

1. कार्बनिक यौगिको के नामकरण के नियम (आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार)—कुछ मुख्य नियमो का वर्णन नीचे दिया गया है जिनकी सहायता से यौगिको का नामकरण किया जाता है :—

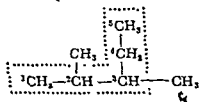
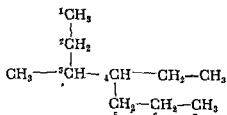
(1) दीर्घ शृंखला का नियम (Longest Chain Rule)—दिए हुए यौगिक मे कार्बन परमाणुओ की ऐसी शृंखला चुनी जाती है जो कि लम्बी से लम्बी हो अर्थात् जिसमे अधिक से अधिक कार्बन परमाणुओ का समावेश हो सके। तत्पश्चात् उस यौगिक का नामकरण उतने ही कार्बन परमाणु वाले हाइड्रोकार्बन से दिया जाता है।

उदाहरण 1.

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & {}^{5}CH_3 & & \\
 & & | & & \\
 & CH_3 & {}^{4}CH_2 & & \\
 & | & | & & \\
{}^{1}CH_3 - & {}^{2}CH - & {}^{3}CH - & CH_3 &
\end{array}
$$

यह पेन्टेन का व्युत्पन्न है न कि ब्यूटेन का।

उदाहरण 2.

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\;\; {}^{1}CH_3 \\
\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\;\; {}^{2}CH_2 \\
\quad\quad\quad | \\
CH_3—{}^{3}CH—{}_{4}CH—CH_2—CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad CH_2—CH_2—CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\;\; 5 \quad\quad\;\; 6 \quad\quad\;\; 7
\end{array}
$$

यह हेप्टेन का व्युत्पन्न है न कि पेन्टेन का।

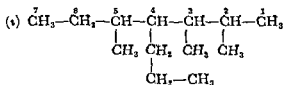
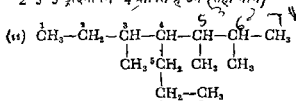
यह भी ध्यान देने योग्य बात है कि यह आवश्यक नहीं कि कार्बन परमाणुओं की चुनी गई दीर्घतम शृंखला क्षैतिज (horizontal) में हो।

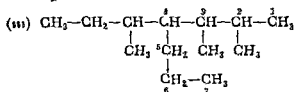
(2) **पार्श्व शृंखला की अधिकतम संख्या का नियम (Rule for the greatest number of side chains)**—यदि किसी यौगिक में एक से अधिक दीर्घ कार्बन शृंखलाएँ सम्भव हों तो नामकरण के लिए वह शृंखला चुनी जाती है जिसमें कि पार्श्व शृंखला की संख्याएँ अधिकतम आती हैं।

उदाहरण

$$
\begin{array}{l}
(i)\; \overset{7}{C}H_3—\overset{6}{C}H_2—\overset{5}{C}H—\overset{4}{C}H—\overset{3}{C}H—\overset{2}{C}H—\overset{1}{C}H_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3\; CH_2\;\; CH_3\;\; CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_2—CH_3
\end{array}
$$

2 3 5 ट्राइमेथिल -4-प्रोपिल हेप्टेन (सही नाम)

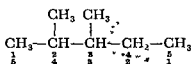
$$
\begin{array}{l}
(ii)\; \overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}H—\overset{4}{C}H—CH—CH—CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3\; {}^{5}CH_2\;\; CH_3\;\; CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \underset{6}{C}H_2—\underset{7}{C}H_3
\end{array}
$$

3-मेथिल-4 (1, 2-डाइमेथिल प्रोपिल) हेप्टेन (गलत नाम)

$$
\begin{array}{l}
(iii)\; CH_3—CH_2—CH—\overset{4}{C}H—\overset{3}{C}H—\overset{2}{C}H—\overset{1}{C}H_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \quad\quad\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3\; {}^{5}CH_2\;\; CH_3\;\; CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \underset{6}{C}H_2—\underset{7}{C}H_3
\end{array}
$$

4-सेकण्डरी ब्यूटिल 2, 3 डाइमेथिल हेप्टेन (गलत नाम)

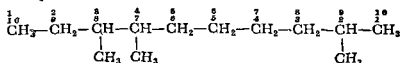
निरूपण (*i*) इसलिए सही माना जाता है क्योंकि इसमे चार ऐल्किल प्रतिस्थापी समूह हैं जबकि (*ii*) व (*iii*) मे क्रमश 2 और 3 प्रतिस्थापी ही हैं।

(3) न्यून्तम सख्या का नियम (Lowest Number Rule)—प्रथम नियम के अनुसार चुनी गई कार्बन श्रृखला एक सिरे से दूसरे सिरे तक 1, 2, 3, 4 आदि सख्याओ से अकित की जाती है। अब प्रतिस्थापी समूहों को श्रृखला पर उनकी स्थिति के अनुसार अको से निरूपित किया जाता है तथा आकना उस सिरे से किया जाता है जिधर से प्रतिस्थापित समूह को न्यूनतम सख्या (lowest number) दी जा सके।

उदाहरण 1.

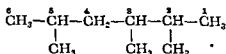
$$\overset{1}{\underset{5}{CH_3}}-\overset{2}{\underset{4}{CH}}(CH_3)-\overset{3}{\underset{3}{CH}}(CH_3)-\overset{4}{\underset{2}{CH_2}}-\overset{5}{\underset{1}{CH_3}}$$

2, 3-डाइमेथिल पेन्टेन सही (3, 4-डाइमेथिल पेन्टेन गलत)

उदाहरण 2

$$\overset{1}{\underset{10}{CH_3}}-\overset{2}{\underset{9}{CH_2}}-\overset{3}{\underset{8}{CH}}(CH_3)-\overset{4}{\underset{7}{CH}}(CH_3)-\overset{5}{\underset{6}{CH_2}}-\overset{6}{\underset{5}{CH_2}}-\overset{7}{\underset{4}{CH_2}}-\overset{8}{\underset{3}{CH_2}}-\overset{9}{\underset{2}{CH}}(CH_3)-\overset{10}{\underset{1}{CH_3}}$$

2, 7, 8 ट्राइमेथिल डेकेन सही (3, 4, 9-ट्राइमेथिल डेकेन गलत)

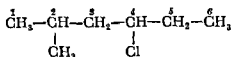
यदि किसी यौगिक मे दो या दो से अधिक ऐसी श्रृखलाएँ हो जिनमे कि प्रतिस्थापियो की सख्या समान आती हो तो नामकरण उस श्रृखला के अनुसार किया जाता है जिसमे कि समूहो का अकन बारी-बारी से करने पर न्यूनतम सख्या आती हो।

उदाहरण 3.

$$\overset{6}{CH_3}-\overset{5}{CH}(CH_3)-\overset{4}{CH_2}-\overset{3}{CH}(CH_3)-\overset{2}{CH}(CH_3)-\overset{1}{CH_3}$$

2, 3, 5-ट्राइमेथिल हेक्सेन सही (2, 4, 5-ट्राइमेथिल हेक्सेन गलत)

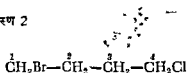
(4) अंग्रेजी वर्णमाला के क्रम का नियम (Rule of Alphabetical Order)—यदि किसी यौगिक में एक से अधिक प्रतिस्थापी समूह उपस्थित हों तो उनके नाम अंग्रेजी वर्णमाला के क्रमानुसार लिखे जावेंगे और उनकी स्थिति भी साथ-साथ दर्शायी जावेगी चाहे वे कार्बन श्रृखला मे कहीं भी स्थित क्यो न हो।

उदाहरण 1.

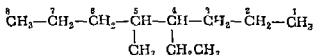
$$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(Cl)-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_3$$

4-क्लोरो-2-मेथिल हेक्सेन सही (2 मेथिल -4 क्लोरो हेक्सेन गलत)

यह ध्यान रहे कि यदि दो या दो से अधिक प्रतिस्थापी समूहों की स्थिति दोनों सिरो से समान हो तो शृंखला का अंकन उस ओर से प्रारम्भ किया जाता है जिधर से वह मूलक, जिसके अंग्रेजी नाम का प्रथम अक्षर अंग्रेजी वर्णमाला क्रम मे पहले आता है, पहले आवे।

उदाहरण 2

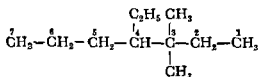
$$\overset{1}{C}H_2Br-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2Cl$$

1-ब्रोमो 4-क्लोरो ब्यूटेन सही (4 ब्रोमो-1 क्लोरो ब्यूटेन गलत)

उदाहरण 3

$$\overset{8}{C}H_3-\overset{7}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H(CH_2CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$$

4-एथिल-5-मेथिल ऑक्टेन सही (4 मेथिल-5-एथिल आक्टन गलत)

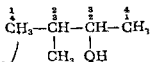
(5) **पूर्वलग्न के क्रम का नियम** (Rule for the arrangement of Prefixes)—यदि किसी यौगिक मे समान प्रतिस्थापी समूह एक से अधिक हो तो उन्हें पूर्वलग्नो (prefixes) जैसे—डाइ (di) और ट्राइ (tri) आदि से प्रदर्शित करते है। ऐसा करते समय नियम (4) का ही पालन किया जाता है और पूर्व लग्नो के प्रथम अक्षर का ध्यान नही दिया जाता है।

उदाहरण

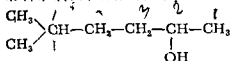
$$\overset{7}{C}H_3-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H(C_2H_5)-\overset{3}{C}(CH_3)_2-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$$

4-एथिल-3, 3-डाइमेथिल हेप्टेन सही (3, 3-डाइमेथिल-4-एथिल हेप्टेन गलत)

(6) क्रियात्मक समूह को न्यूनतम अंकित करने का नियम (Rule for the Lowest number for the Functional Group)—यदि किसी यौगिक में कोई क्रियात्मक समूह उपस्थित हो तो शृंखला अंकन इस प्रकार किया जाता है जिससे कि उस कार्बन परमाणु का अंकन न्यूनतम हो जिस पर कि क्रियात्मक समूह संलग्न हो चाहे इससे न्यूनतम संख्या नियम (3) का अतिक्रमण ही क्यों न होता हो।

उदाहरण

$$\overset{1}{\underset{4}{C}}H_3-\overset{2}{\underset{3}{C}}H(CH_3)-\overset{3}{\underset{2}{C}}H(OH)-\overset{4}{\underset{1}{C}}H_3$$

3-मेथिल-2-ब्यूटेनॉल सही (2-मेथिल-3 ब्यूटेनॉल गलत)

नोट—इस यौगिक को 3-मेथिल ब्यूटेन-2-ऑल भी कहा जा सकता है परन्तु आजकल अकारण नामों को तोड़ने का नियम नहीं रहा है। इसी प्रकार

$$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$$

को 5-मेथिल-2-हेक्सेनॉल कहा जाता है न कि 5-मेथिल हेक्सेन-2-ऑल।

आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखने की विधि—आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली में सम्पूर्ण यौगिक का नाम एक शब्द में दिया जाता है। अंकों और प्रतिस्थापियों के नाम को हाइफन (-) चिह्न लगाकर अलग-अलग किया जाता है और अंकों को आपस में कॉमा (,) लगाकर अलग किया जाता है। प्रतिस्थापियों के नाम मूल नाम के पूर्वलग्न होते हैं। इस नियम का पालन ऊपर के सभी नियमों में नाम लिखते समय किया गया है।

2. कुछ प्रमुख व्यक्तिगत वर्गों का नामकरण—उपरोक्त नियमों की सहायता से कुछ मुख्य वर्गों के नामकरण के विषय में विस्तार में नीचे समझाया गया है। अन्य वर्गों के नामकरण के विषय में व्यक्तिगत अध्यायों में वर्णन किया गया है।

1. संतृप्त हाइड्रोकार्बन—इन्हें ऐल्केन्स कहते हैं। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है। इस श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों के नाम, जैसा बताया जा चुका है, वे ही रखे गए हैं जो पहले से प्रचलित हैं। आगे के सदस्यों के नाम कार्बन परमाणुओं की संख्या के आधार पर दिए जाते हैं जैसे C_5H_{12} को पेन्टेन, C_6H_{14} को हेक्सेन आदि कहा जाता है।

ऐल्किल मूलक (Alkyl Radicals)—यदि संतृप्त हाइड्रोकार्बन के अणु से एक H परमाणु निकाल दें, तो बचे हुए सामूहिक संयोजक को हाइड्रोकार्बन मूलक कहते हैं। यह हाइड्रोकार्बन मूलक "ऐल्किल मूलक" भी कहे जाते हैं। ये

कार्बनिक यौगिकों को नाम देने में लाभदायक होते हैं। उदाहरणार्थ CH_3Cl का रूढ़ नाम मेथिल क्लोराइड है। कुछ सामान्य मूलकों की सूची निम्न प्रकार है, जिनके रूढ़ नामों को ही आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली में भी अपना लिया गया है।

सारणी 3 4 कुछ ऐल्किल प्रतिस्थापित समूह और उनके आई०यू०पी०ए०सी० नाम

ऐल्किल अप्रतिस्थापित समूह	नाम	प्रतिस्थापी समूह के प्रकार
CH_3	मेथिल	प्राइमरी (प्राथमिक)
CH_3CH_2-	एथिल	प्राइमरी
$CH_3CH_2CH_2-$	न र्मल प्रोपिल	प्राइमरी
$(CH_3)_2CH-$	आइसो प्रोपिल	सेकण्डरी
$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	नार्मल ब्यूटिल	प्राइमरी
$(CH_3)_2CH-CH_2-$	आइसो ब्यूटिल	प्राइमरी
$(CH_3CH_2)(CH_3)CH-$	सेकण्डरी ब्यूटिल	सेकण्डरी (द्वितीयक)
$(CH_3)_3C-$	टर्शरी ब्यूटिल	टर्शरी (तृतीयक)

अनुलग्न (suffix) 'ऐन' की जगह 'इल' लगाकर ऐल्किल मूलकों को नाम दिया जाता है।

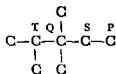
कार्बन परमाणुओं के प्रकार (Classes of Carbon atoms)—कार्बन परमाणु निम्न चार प्रकारों में से किसी एक प्रकार का हो सकता है —

(i) **प्राथमिक (Primary) कार्बन परमाणु**—यह वह कार्बन परमाणु है जो केवल एक अन्य कार्बन परमाणु से संयुक्त होता है। इसे 1° या P से भी प्रदर्शित किया जाता है।

(ii) **द्वितीयक (Secondary) कार्बन परमाणु**—वह कार्बन परमाणु जो दो अन्य कार्बन परमाणुओं से संलग्नित हो द्वितीयक कार्बन परमाणु कहलाता है। इसे 2° या S से भी प्रदर्शित करते हैं।

(*iii*) **तृतीयक (Tertiary) कार्बन परमाणु**—यह वह कार्बन परमाणु होता है जो तीन अन्य कार्बन परमाणुओं से संयुक्त होता है। इसे 3° या T से भी प्रदर्शित करते हैं।

(*iv*) **चतुष्क (Quaternary) कार्बन परमाणु**—जो कार्बन परमाणु चार अन्य कार्बन परमाणुओं से संयुक्त होता है, चतुष्क कार्बन परमाणु (4° या Q) कहलाता है।

विभिन्न कार्बन परमाणुओं का निरूपण निम्न प्रकार दिखाया गया है —

2 **असंतृप्त हाइड्रोकार्बन**—इस श्रेणी के यौगिक C-परमाणुओं में द्विबन्ध (C=C) या त्रिबन्ध (C≡C) की उपस्थिति से पहचाने जाते हैं। इसी आधार पर असंतृप्त हाइड्रोकार्बन दो वर्गों में विभाजित हैं।

(अ) **ऐल्कीन्स या ओलिफिन्स**—इनमें C-परमाणुओं में आपस में एक द्विबन्ध (C=C) होता है। ये साधारणतया ऐल्कीन्स भी कहे जाते हैं। लेकिन आई०यू०पी०ए०सी० नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन के नाम में 'ऐन'' अनुलग्न को ''ईन'' से प्रतिस्थापित कर देते हैं। उदाहरणार्थ—

सूत्र	सामान्य नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
CH_2	मेथिलीन ($=CH_2$)	मेथीन
C_2H_4	एथिलीन ($CH_2=CH_2$)	एथीन या एथिलीन*
C_3H_6	प्रोपिलीन ($CH_3CH=CH_2$)	प्रोपीन
C_4H_8	ब्यूटिलीन ($CH_3—CH_2—CH=CH_2$)	1-ब्यूटीन
	और $CH_3—CH=CH—CH_3$	2-ब्यूटीन

.... आदि।

इस श्रेणी का सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है।

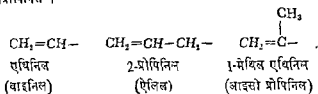
ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl radicals)—ऐल्कीन्स से प्राप्त मूलकों के नामों में अनुलग्न इनिल (enyl) लगाते हैं। इस प्रकार ब्यूटीन व पेन्टीन से प्राप्त मूलकों को क्रमशः ब्यूटीनिल व पेन्टीनिल कहते हैं। कुछ ऐल्कीनिल मूलकों के रूढ़

---

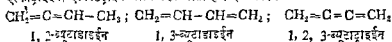
*आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति में C_2H_4 का नाम एथिलीन भी रखा गया है।

नामो को यथावत अपना लिया गया है। ये है वाइनिल, ऐलिल और आइसोप्रोपिनिल।

$$CH_2{=}CH- \qquad CH_2{=}CH{-}CH_2- \qquad CH_2{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-$$

एथिनिल (वाइनिल)   2-प्रोपिनिल (ऐलिल)   1-मेथिल एथिनिल (आइसो प्रोपिनिल)

कई यौगिको मे दो या दो मे अधिक द्विबन्ध होते है। उन्हे ऐल्काडाइईन, ऐल्काट्राइईन, ऐल्काटेट्राइन आदि कहा जाता है। इस प्रकार

$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_3$; $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$; $CH_2{=}C{=}C{=}CH_2$

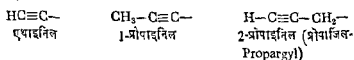
1, 2-ब्यूटाडाइईन   1, 3-ब्यूटाडाइईन   1, 2, 3-ब्यूट्राट्राईन

(ब) **ऐल्काइन्स या ऐसीटिलीन्स**—इस श्रेणी के कार्बनिक यौगिको मे एक त्रिबन्ध ($C{\equiv}C$) होता है। आई०यू०पी०ए०सी० नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन के नाम मे "ऐन" अनुलग्न को "आइन" से प्रतिस्थापित कर देते है। उदाहरणार्थ—

सूत्र	सामान्य नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
C_2H_2	ऐसीटिलीन ($CH{\equiv}CH$)	एथाइन या ऐसीटिलीन*
C_3H_4	ऐलिलीन ($CH_3C{\equiv}CH$)	प्रोपाइन
C_4H_6	क्रोटनिलीन ($CH_3C{\equiv}CCH_3$)	2-ब्यूटाइन
	और एथिल ऐसीटिलीन ($C_2H_5C{\equiv}CH$)	1-ब्यूटाइन

इस श्रेणी का सामान्य सूत्र C_nH_{2n-2} है।

ऐल्काइनिल मूलक (Alkynyl radical)—जब ऐल्काइन के अणु मे से *एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जाता है तो ऐल्काइनिल मूलक बनता है।* उदाहरणार्थ—

$HC{\equiv}C-$ $CH_3{-}C{\equiv}C-$ $H{-}C{\equiv}C{-}CH_2-$

एथाइनिल   1-प्रोपाइनिल   2-प्रोपाइनिल (प्रोपाजिल-Propargyl)

जिन हाइड्रोकार्बनो मे एक से अधिक त्रिबन्ध होते हैं तो उन्हे ऐल्काडाइआइन्स, ऐल्काट्राइआइन्स आदि कहा जाता है। इस प्रकार

$H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$; $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$

1, 3-ब्यूटाडाइआइन   1, 3, 5-हेक्साट्राइआइन

3. **एक से अधिक क्रियात्मक समूह वाले यौगिको के लिए नियम (Rule for the compounds containing more than one functional group)**—

---

*आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति में C_2H_2 का नाम ऐसीटिलीन रख लिया गया है।

यदि किसी कार्बनिक यौगिक मे एक से अधिक क्रियात्मक समूह हो तो उनको निम्न क्रम के अनुसार न्यूनतम सख्या दी जावेगी अर्थात् प्रधानता क्रम निम्न प्रकार होगा :—

(i) अम्ल (ii) ऐसिड ऐन्हाइड्राइड (iii) कार्बोक्सिलिक एस्टर (iv) ऐसिल हैलाइड (v) ऐमाइड (vi) नाइट्राइल (vii) आइसो नाइट्राइल (viii) ऐल्डिहाइड (ix) कीटोन (x) ऐल्कोहॉल (xi) ऐमीन (xii) ईथर (xiii) ऐल्काइन (xiv) ऐल्कीन ।

क्लोरो, ब्रोमो, आयडो, नाइट्रो, ऐल्किल एव ऐरिल समूहों को प्रतिस्थापी के रूप में माना जाता है न कि मुख्य क्रियात्मक समूह । अत ऐसे यौगिको के नामकरण के लिए पहले मुख्य क्रियात्मक समूह का चयन कर लिया जाता है । तत्पश्चात् कार्बन शृखला की वह लम्बी से लम्बी शृखला चुनी जाती है जिसमे कि यह समूह उपस्थित हो । अकन उस ओर से किया जाता है जिससे कि इस समूह को न्यूनतम सख्या दी जा सके । शेष सभी समूहो की प्रतिस्थापी समूहो के रूप मे गणना की जाती है ।

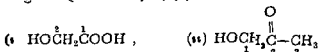
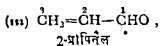
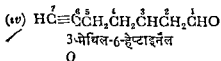
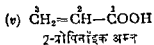
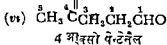
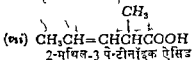
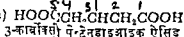
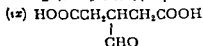
यदि दिए हुए यौगिक मे एक से अधिक क्रियात्मक समूह हों तो शृखला का चयन इस प्रकार किया जाता है जिससे कि उसमे अधिक से अधिक क्रियात्मक समूह आ सकें । कुछ उदाहरण नीचे दिए गए है :—

(i) $HO\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}OOH$,
हाइड्राक्सी ऐथेनॉइक ऐसिड

(ii) $HO\underset{1}{C}H_2\underset{2}{C}(=O)-\underset{3}{C}H_3$
हाइड्राक्सी-2 प्रोपेनॉन

(iii) $\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}HO$,
2-प्रापिनैल

(iv) $H\overset{7}{C}\equiv\overset{6}{C}\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}H\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}HO$
3-मेथिल-6-हेप्टाइनैल

(v) $\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}OOH$
2-प्रोपिनॉइक अम्ल

(vi) $\overset{5}{C}H_3\overset{4}{C}(=O)\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}HO$
4 ऑक्सो पेन्टेनैल
(यदि कीटो समूह एक प्रतिस्थापी के रूप मे होता है तो पूर्वलग्न ऑक्सो (oxo) का प्रयोग किया जाता है)

(vii) $CH_3CH=CHCH(CH_3)COOH$
2-मेथिल-3 पेन्टीनॉइक ऐसिड

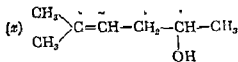
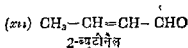
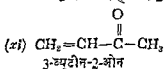
(viii) $HOOCCH(COOH)CHCH_2COOH$
3-कार्बोक्सी पेन्टेनडाइआइक ऐसिड

(ix) $HOOCCH_2CH(CHO)CH_2COOH$
3-मेथेनॉयल पेन्टेन डाइओॉइक ऐसिड
या 3-फार्मिल पेन्टेन डाइओॉइक ऐसिड

(x) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH(OH)-CH_3$

5-मेथिल-4-हेक्सीन-2-ऑल

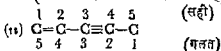
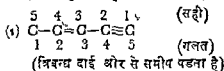
(xi) $CH_2=CH-C(=O)-CH_3$
3-ब्यूटीन-2-ओन

(xii) $CH_3-CH=CH-CHO$
2-ब्यूटीनैल

4. एक द्विबन्ध व एक त्रिबन्ध रखने वाले यौगिकों (यानि इनाइन—enyne) का नामकरण—

ऐसे हाइड्रोकार्बन जिनमें द्विबन्ध व त्रिबन्ध दोनों ही होते हैं ऐल्किनाइन्स—alkenynes (ऐल्काइनीन्स नहीं) कहलाते हैं।

ऐसे यौगिकों का नामकरण करते समय निम्न दो बातों का ध्यान रखना आवश्यक है —

(अ) शृंखला का अंकन उस ओर से किया जाता है जिधर से द्विबन्ध अथवा त्रिबन्ध किसी को भी न्यूनतम संख्या दी जा सके अर्थात् अंकन उस ओर से प्रारम्भ करते हैं जहाँ से अणु में असंतृप्तता निकटतम हो। इस प्रकार

(i)
5 4 3 2 1 (सही)
$C-C=C-C\equiv C$
1 2 3 4 5 (गलत)
(त्रिबन्ध दाईं ओर से समीप पड़ता है)

(ii)
1 2 3 4 5 (सही)
$C=C-C\equiv C-C$
5 4 3 2 1 (गलत)
(द्विबन्ध बाईं ओर से अंकन करने पर निकटतम आता है)

(ब) यदि द्विबन्ध और त्रिबन्ध की स्थिति समान आती हो तो द्विबन्ध को कम संख्या से अंकित किया जाता है। उदाहरणार्थ—

(i)
1 2 3 4 5 (सही)
$C=C-C-C\equiv C$
5 4 3 2 1 (गलत)

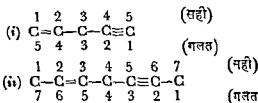
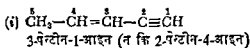
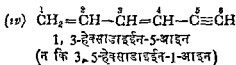
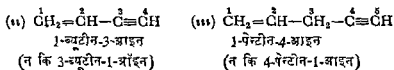
(ii)
1 2 3 4 5 6 7 (सही)
$C-C=C-C-C\equiv C-C$
7 6 5 4 3 2 1 (गलत)

इनाइनों के कुछ उदाहरण तथा उनके आई॰यू॰पी॰ए॰सी॰ नाम नीचे दिए गए हैं:—

(i) $\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}\equiv\overset{1}{C}H$
3-पेन्टीन-1-आइन (न कि 2-पेन्टीन-4-आइन)

(ii) $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}{\equiv}\overset{4}{C}H$
1-ब्यूटीन-3-आइन
(न कि 3-ब्यूटीन-1-ऑइन)

(iii) $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}{\equiv}\overset{5}{C}H$
1-पेन्टीन-4-आइन
(न कि 4-पेन्टीन-1-आइन)

(iv) $\overset{1}{C}H_2{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H{-}\overset{5}{C}{\equiv}\overset{6}{C}H$
1, 3-हेक्साडाइईन-5-आइन
(न कि 3, 5-हेक्साडाइईन-1-आइन)

प्रश्न

1. कार्बनिक यौगिको का साधारण वर्गीकरण दीजिए।

2. कार्बनिक यौगिको का सक्षिप्त वर्गीकरण, उनकी सरचना के आधार पर दीजिए।

3 (अ) निम्नलिखित नाम क्यो गलत हैं? उनके ठीक आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए।

(i) 1-मेथिल पेन्टेन (ii) 3, 3-डाइमेथिल हेक्सेनॉल-4 (iii) 2 मेथिल-3-ब्रोमो पेन्टेन (iv) 2-क्लोरो ब्यूटेन-3-ऑल।

(ब) निम्नलिखित यौगिको की श्रेणियो मे क्रियात्मक समूह बतलाइए :

(i) ऐल्कोहॉल (ii) ऐमीन
(iii) ऐमाइड (iv) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

4 (अ) निम्नलिखित किन्ही तीन के सरचनात्मक सूत्र लिखो :

(i) 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन (ii) 3-क्लोरोप्रोपीन
(iii) 1, 3-ब्यूटा-डाइईन (iv) 2, 5-हेक्सेन डाइओन

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

(ब) निम्नाकितो का सरचना सूत्र लिखिए —

(i) डाइएथिल-ऐसीटिलीन (ii) 2-क्लोरो-3-मेथिल ब्यूटेन (iii) 2-हाइड्रॉक्सी प्रोपेन-1, 2, 3-ट्राइओइक अम्ल, (iv) 4 हाइड्रॉक्सी n ब्यूट 1-ईन।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

5 आई०यू०पी०ए०सी० नामकरण प्रणाली के अनुसार क्या निम्न नाम सही हैं? यदि नही, तो सही नाम दो। नामो को सुधारने का कारण भी समझाओ।

(i) 3-एथिल ब्यूटेन (ii) 2, 2 डाइएथिल प्रोपेन (iii) 1-मेथिल-2-एथिल ब्यूटेन (iv) 2-मेथिल-3-एथिल-2-ब्यूटीन (v) 3, 4 डाइएथिल-3-पेन्टीन (vi) 1-मेथिल-3-ब्यूटिल-1, 4-पेन्टाडाइआइन।

[उत्तर—(i) 3-मेथिल पेन्टेन (ii) 3, 3-डाइमेथिल पेन्टेन (iii) 3-एथिल पेन्टेन (iv) 2, 3-डाइमेथिल-पेन्ट-2-ईन (v) 3-एथिल-4-मथिल-हेक्स 3-ईन (vi) 3-ब्यूटिल-1, 4-हेक्साडाइआइन]

6. निम्नलिखित के आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए :—

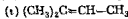
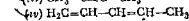
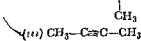
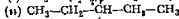
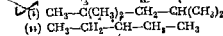
(i) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)_2$

(ii) $CH_3-CH_2-\underset{|}{CH}(CH_3)-CH_2-CH_3$

(iii) $CH_3-C\equiv C-CH_3$

(iv) $H_2C=CH-CH=CH-CH_3$

(v) $(CH_3)_2C=CH-CH_3$

(vi) $CH_2-C\equiv C-CH_3$ with CH_3 on CH_2

[उत्तर—(i) 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन (ii) 3 मेथिल पेन्टेन (iii) 2-ब्यूटाइन (iv) 1, 3-पेन्टाडाइईन (v) 2 मेथिल ब्यूट 2-ईन (vi) 2-पेन्टाइन।

7. आई०यू०पी०ए०सी० के अनुसार निम्नलिखित यौगिकों के नाम लिखिये —

(i) $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

(ii) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

(iii) $HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$

(iv) $CH_3-C(=O)-C(=O)-CH_3$

(v) $CH_2(OH)-CH_2Cl$

(vi) $CH_3-CH_2-CH(OH)-COOH$

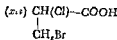
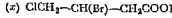
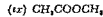
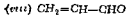
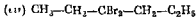
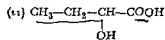
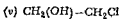
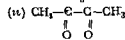
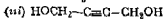
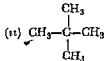
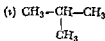
(vii) $CH_3-CH_2-CBr_2-CH_2-C_2H_5$

(viii) $CH_2=CH-CHO$

(ix) CH_3COOCH_3

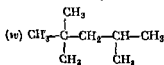
(x) $ClCH_2-CH(Br)-CH_2COOH$

(xi) $C_2H_5-C\equiv C-C_2H_5$

(xii) $CH_2Br-CH(Cl)-COOH$

[उत्तर—(i) 2-मेथिल प्रोपेन (ii) 2, 2-डाइमेथिल प्रोपेन (iii) 2-ब्यूटाइन-1, 4-डाइऑल (iv) ब्यूटेन-2, 3-डाइऑन (v) 2 क्लोरो एथेनॉल (vi) 2-हाइड्रॉक्सी ब्यूटेनॉइक अम्ल (vii) 3,3-डाइब्रोमो हेक्सेन (viii) प्रोप-2-ईन-1-ऐल (ix) मेथिल एथेनोऐट (x) 3-ब्रोमो-4 क्लोरो ब्यूटेनॉइक अम्ल (xi) 3-हेक्साइन (xii) 3 ब्रोमो-2 क्लोरो प्रोपेनॉइक अम्ल]

8. (अ) निम्न के आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिये :

(i) आइसो पेन्टेन (ii) डाइमेथिल कीटोन (iii) एथिलिडीन क्लोराइड

(iv) $CH_3-C(CH_3)(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

(ब) निम्न की सरचना दीजिए :—

(*i*) 1-ब्रोमो, 2,2-डाइमेथिल प्रोपेन (*ii*) मेथेनॉइक अम्ल

(*iii*) मेसिटिल ऑक्साइड (*iv*) एथिल हाइड्रोजन सल्फेट।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

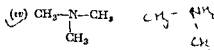
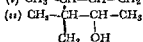
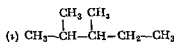
[उत्तर—(अ) (*i*) 2-मेथिल ब्यूटेन (*ii*) प्रोपेनोन या ऐसीटोन (*iii*) 1,1-डाइक्लोरो एथेन (*iv*) 2,2,4 ट्राइमेथिल पेन्टेन]

9 (अ) निम्नलिखित के आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार नाम लिखिए —

(*i*) $CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$

(*ii*) $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CH_3$

(*iii*) CH_2COOH
$\quad\;\; |$
$\quad CH_2COOH$

(*iv*) $CH_3-N(CH_3)-CH_3$

(ब) निम्नलिखित की सरचना लिखिए —

(*i*) 2-ब्रोमो-3-मेथिल ब्यूटेन (*ii*) 2-मेथिल प्रोपेनैल

(*iii*) 3 ऐमीनो-2-मेथिल पेन्टानॉइक अम्ल (*iv*) ब्यूटीन-3 ओल-1

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

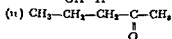
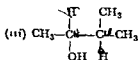
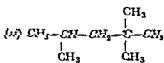
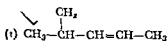
[उत्तर—(अ) (*i*) 2,3 डाइमेथिल पेन्टेन (*ii*) 3-मेथिल ब्यूटेन-2-ऑल (*iii*) 1,4 ब्यूटेन डाइओइक अम्ल (*iv*) ट्राइमेथिल ऐमीन]

10 (अ) आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार निम्नलिखित के नाम लिखिये —

(*i*) $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$

(*ii*) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3$

(*iii*) $CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_3$

(*iv*) $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-CH_3$

(ब) निम्नलिखित के संरचना सूत्र लिखिये :—

(i) N,N-डाइमेथिल ऐनिलीन (ii) 2,2,3,3 टेट्रामेथिल पेन्टेन

(iii) 3-क्लोरोप्रोपीन (iv) 2,2,4-ट्राइमेथिल-2-पेन्टीन

(v) 2-ब्यूटाइन (vi) 3-मेथिल-2-पेन्टानोन

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

[उत्तर—(अ) (i) 4-मेथिल पेन्ट-2-ईन (ii) 2,2,4 ट्राइमेथिल पेन्टेन (iii) 3-मथिल ब्यूटेन-2-ऑल (iv) 2-पेन्टेनोन या पेन्टेन-2-ओन]

11 निम्नलिखित यौगिकों के आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार नाम व सरचना लिखिये :—

(i) आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड (ii) द्वितीयक-ब्यूटिल आयोडाइड

(iii) तृतीयक-ब्यूटिल क्लोराइड (iv) n-प्रोपिल फ्लोराइड

(v) एथिलिडीन क्लोराइड (vi) वाइनिल क्लोराइड

(vii) एथिल ऐसीटेट (viii) क्लोरोफॉर्म

(ix) एथिलीन क्लोराइड (x) वाइनिल ऐसीटिलीन

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1976)

12. (अ) निम्नलिखित के IUPAC नाम लिखिए :—

(i) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-OH$

(ii) $HC\equiv C-CH_2-CH=CH_2$

(iii) $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$

(ब) निम्नलिखित के सरचना सूत्र लिखिए :

(i) 2,4, हेक्सा डाइईन

(ii) 1,2,3-प्रोपेन ट्राइऑल

(iii) 2 आइसो प्रोपिल-4-मेथिल पेन्टेनैल

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

[उत्तर—(अ) (i) 2,3-डाइमेथिल-1 ब्यूटेनॉल (ii) 1-पेन्टीन-4-आइन (iii) 2-क्लोरो-3 मेथिल ब्यूटेनॉइक अम्ल]

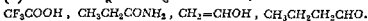
13. निम्नलिखित यौगिको के सही आई०यू०पी०ए०सी० नाम दीजिए तथा यह भी समझाइए कि ये नाम गलत क्यो हैं :—

(*i*) 1,3-डाइमेथिल प्रोपाइन

(*ii*) 2-मेथिल-3-एथिल-2-ब्यूटीन

(*iii*) 2-क्लोरो-3-हाइड्राक्सी ब्यूटेन

(ब) निम्नलिखित सूत्रों के उपयुक्त नाम लिखिए :—

CF_3COOH , $CH_3CH_2CONH_2$, $CH_2{=}CHOH$, $CH_3CH_2CH_2CHO$.

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

[उत्तर—(अ) (*i*) 2-पेन्टाइन (*ii*) 2,3-डाइमेथिल-2-पेन्टीन (*iii*) 3-क्लोरो 2-ब्यूटेनॉल]

14. निम्नलिखित यौगिकों के आई०यू०पी०ए०सी० नाम दीजिए :—

(*i*) $ClCH_2CH_2CH_2OH$

(*ii*) $HOCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

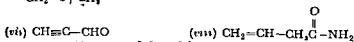
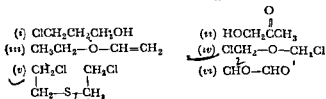
(*iii*) $CH_3CH_2{-}O{-}CH{=}CH_2$

(*iv*) $ClCH_2{-}O{-}CH_2Cl$

(*v*) $\underset{CH_2-S-CH_2}{CH_2Cl \quad CH_2Cl}$ (दोनों CH_2Cl समूह क्रमशः दोनों CH_2 से जुड़े)

(*vi*) $CHO{-}CHO$

(*vii*) $CH{\equiv}C{-}CHO$

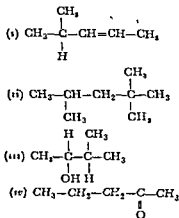
(*viii*) $CH_2{=}CH{-}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2$

[उत्तर—(*i*) 3-क्लोरो-1-प्रोपेनाल (*ii*) हाइड्राक्सी-2-प्रोपेनोन (*iii*) एथाक्सी एथीन (*iv*) 1,1'-डाइक्लोरो डाइमेथिल ईथर या बिस (क्लोरो मेथिल) ईथर (*v*) 2,2'-डाइक्लोरो डाइएथिल सल्फाइड या बिस (1-क्लोरोएथिल) सल्फाइड (*vi*) 2-प्रापाइन-1-एल (*viii*) 3-ब्यूटीनामाइड]

15. (अ) आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार निम्नलिखित के नाम लिखिए :—

(*i*) $CH_3{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}CH{-}CH_3$

(*ii*) $CH_3{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3$

(*iii*) $CH_3{-}\underset{OH}{\overset{H}{C}}{-}\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3$

(*iv*) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3$

(ब) निम्नलिखित के सरचना सूत्र लिखिए :—

(i) 1-क्लोरो-2 मेथिल ब्यूटेन

(ii) 3-क्लोरो-2-एथिल-ब्यूटेनॉल

(iii) 3-पेन्टेनॉन

(iv) 2-मेथिल प्रोपेनाइक ऐसिड

(v) पेन्टेनैल

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

16 (अ) निम्नलिखित यौगिको मे से किन्ही चार के आई०यू०पी०ए०सी० नाम व सरचना दीजिए :—

(i) डाइएथिल ईथर

(ii) एथिलिडीन क्लोराइड

(iii) डाइमेथिल कार्बिनॉल

(iv) वाइनिल ऐसीटिलीन

(v) आइसो ब्यूटिलीन

(vi) नियो पेन्टेन

(vii) द्वितीयक ब्यूटिल ब्रोमाइड

(ब) निम्नांकित सघनित सूत्रो मे से किन्ही चार को विस्तृत सरचनात्मक सूत्रो मे बदलिए एवं इनके आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार नाम दीजिए :—

(i) $(CH_3)_3COH$

(ii) $CH_3COCOCH_3$

(iii) $CH_3OCH(CH_3)_2$

(iv) CH_2OH-CH_2Cl

(v) $CH_2=CH-CH=CH_2$

(vi) $CH_3CH=CHCOOH$

(vii) HCO_2CH_3

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

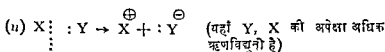
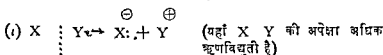
अभिक्रियाओं की क्रियाविधियाँ—एक प्रारम्भिक धारणा

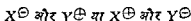
(Elementary Concepts about Reaction Mechanism)

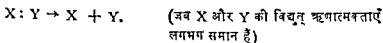
बन्ध विखडन या बन्ध फिशन (Bond fission)—जब कोई रासायनिक अभिक्रिया होती है तो दो परमाणुओ के बीच का सहसयोजी बन्ध टूटता है। सहसंयोजी बन्धो का टूटना या विखडन निम्न प्रकार से हो सकता है

(क) जब सहसयोजी बन्ध (X—Y) के साझित युग्म के दोनो इलेक्ट्रॉन या तो X पर आ जाए या Y पर। इस प्रकार के युग्म के विखडन को **विषमांश विखंडन** या विषमाशन या विषम अपघटन (Heterolysis) कहते है।

(i) $X \vdots Y \rightarrow X:^{\ominus} + Y^{\oplus}$ (यहाँ X Y की अपेक्षा अधिक ऋणविद्युती है)

(ii) $X \vdots :Y \rightarrow X^{\oplus} + :Y^{\ominus}$ (यहाँ Y, X की अपेक्षा अधिक ऋणविद्युती है)

इस प्रकार आयनों की निम्न जातिया बन जाती हैं :

$X^{\ominus}$ *और* $Y^{\oplus}$ *या* $X^{\oplus}$ *और* $Y^{\ominus}$

(ख) विकल्पत (alternatively) बन्ध X—Y इस प्रकार भी विखडित हो सकता है, जिससे कि प्रत्येक परमाणु साझित युग्म का एक-एक इलेक्ट्रॉन बाट लेता है। उदाहरणार्थ,

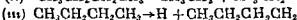
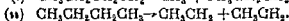
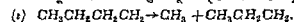
$X:Y \rightarrow X\cdot + Y\cdot$ (जब X और Y की विद्युत् ऋणात्मकताएँ लगभग समान हैं)

बन्ध के इस प्रकार के विखडन को **समांश विखंडन** या सम-अपघटन (Homolysis) कहते हैं। इससे मुक्त मूलकों (free radicals) का जन्म होता है।

वे अणु जिनमे विषम अयुग्मित (odd unpaired) इलेक्ट्रॉन विद्यमान होते हैं, **मुक्त मूलक** कहलाते हैं, उदाहरणार्थ मेथिल मूलक, CH_3, ट्राइफेनिल मेथिल मूलक, $(C_6H_5)_3C$, आदि। ये सभी योगात्मक गुण रखते हैं और अत्यधिक क्रियाशील जातियां हैं। मुक्त मूलक अनुचुम्बकीय (paramagnetic) होते है अर्थात् उनमे विषम अयुग्मित इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण एक थोडा स्थायी चुम्बकीय आघूर्ण (magnetic moment) होता है। प्रथम मुक्त मूलक, ट्राइफेनिल मेथिल, $(C_6H_5)_3C$. की खोज गुम्बर्ग द्वारा 1900 मे की गई थी। सामान्य ताप पर किसी गैसीय हाइड्रोकार्बन से मुक्त मूलको का स्वत निर्माण एक असम्भव बात है, क्योकि C—C बन्ध को तोडने के लिए 85·0 कि० कैलोरी की आवश्यकता पडती है। हाइड्रोकार्बन प्रायः उच्च ताप पर ही इस प्रकार अपघटित होकर मुक्त मूलक देते है।

बहुत से प्रमाणो से स्पष्ट है कि उच्च ताप (600—700° से०) पर ब्यूटेन, C—C बन्ध के टूटने से, विभिन्न मुक्त मूलक (free radicals) देती है।

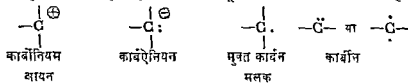
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2 \rightarrow CH_3 + CH_3CH_2CH_2$.

(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2 + CH_3CH_2$.

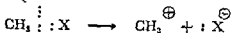
(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow H + CH_3CH_2CH_2CH_2$

कोल्बे अभिक्रिया, ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि के प्रमुख उदाहरण हैं। इनके विस्तृत विवरण के लिए ऐल्केन्स का अध्याय देखो।

कार्बन की कुछ अस्थायी मध्यवर्ती स्पिशीज (Some Unstable Intermediate Species of Carbon) :

अभिक्रियाओ की क्रियाविधियो मे कार्बन की मुख्यतः चार विभिन्न स्पिशीज बनती हैं। ये बहुत अस्थायी होती हैं क्योकि इनका औसत जीवन काल सैकण्ड का एक बहुत छोटा भाग होता है। इनको निम्न सूत्रो द्वारा निरूपित किया जाता है :

$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}^{\oplus}$	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}^{\ominus}:$	$-\overset{\mid}{\underset{\mid}{C}}\cdot$	$-\ddot{C}-$ या $-\dot{\underset{\cdot}{C}}-$
कार्बोनियम आयन	कार्बऐनियन	मुक्त कार्बन मूलक	कार्बीन

इन चारो ही स्पिशीज का सक्षेप मे वर्णन नीचे दिया गया है.

(i) कार्बोनियम आयन (Carbonium ion)—वह धन आवेशित आयन जिसमें एक ऐसा कार्बन परमाणु होता है जिसमे बाह्यतम कोश मे इलेक्ट्रॉनों का षटक, $\overset{\oplus}{C}$ होता है, कार्बोनियम आयन कहलाता है। CH_3X का विषमांश विखडन यदि निम्न प्रकार हो

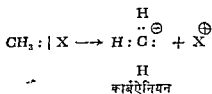
$$CH_3 \vdots : X \longrightarrow CH_3^{\oplus} + : X^{\ominus}$$

जिसमे बन्ध के दोनो इलेक्ट्रॉन्स X परमाणु के साथ चले जाते हैं तो कार्बन परमाणु के अष्टक मे दो इलेक्ट्रॉन्स की कमी हो जाती है तथा उसके सयोजकता कोश मे केवल छः इलेक्ट्रॉन्स रह जाते हैं। इस तरह मेथिल वर्ग पर एक धनावेश आ जाता है और यही कार्बोनियम आयन कहलाता है। इसका इलेक्ट्रॉनिक सूत्र इस प्रकार है :

$$\begin{array}{c} H \\ H : \overset{..}{C}{}^{\oplus} \\ \overset{..}{H} \end{array}$$

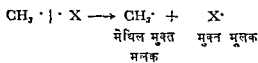
(ii) कार्बऐनियन (Carbanion)—वह ऋण आवेशित आयन जिसमें एक ऐसा कार्बन परमाणु हो जिसके बाह्यतम कोश मे इलेक्ट्रॉनों का अष्टक होता है, कार्बऐनियन कहलाता है।

यदि CH_3X के विषमांश विखडन के फलस्वरूप C—X बन्ध के दोनों इलेक्ट्रॉन्स कार्बन पर चले जाते हैं तो उसके बाह्यतम कोश मे इलेक्ट्रॉनो की संख्या आठ हो जाती है और मेथिल कार्बऐनियन स्पिशीज प्राप्त होती है।

$$CH_3 : | X \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ H : \overset{..}{C}{}^{\ominus} : \\ H \end{array} + \overset{\oplus}{X}$$

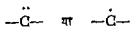
कार्बऐनियन

(iii) कार्बन-मुक्त मूलक (Carbon free Radicals)—जब CH_3—X का समांश विखडन होता है और C—X बन्ध के दोनो इलेक्ट्रॉन्स दोनों ही परमाणुओं पर समान रूप से (यानी प्रत्येक पर एक-एक) वितरित हो जाते हैं तो मुक्त मूलकों का जन्म होता है।

$$CH_3 \cdot | \cdot X \longrightarrow CH_3^{\cdot} + X^{\cdot}$$

मेथिल मुक्त मूलक   मुक्त मूलक

ऐसे मूलको पर कोई आवेश नही होता है। इनकी निम्न परिभाषा भी दी जा सकती है :

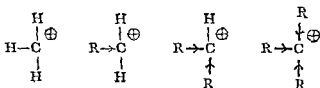
वे परमाणु या समूह जिनमे विषम अयुग्मित (odd unpaired) इलेक्ट्रॉन्स विद्यमान होते हैं, मुक्त मूलक कहलाते हैं।

(iv) कार्बीन (Carbene)—कार्बन की वे अस्थायी मध्यवर्ती स्पिशीज जो द्वि सयोजक होती हैं, कार्बीन्स कहलाती है। ये भी मुक्त मूलको की भाँति उदासीन होती हैं और इनका निम्न इलेक्ट्रॉनिक सूत्र होता है :

$$-\ddot{C}- \quad \text{या} \quad -\dot{\underset{\cdot}{C}}-$$

चूंकि इन्हे अपना बाह्यतम कोश के अष्टक को पूर्ण करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन युग्म की आवश्यकता होती है, अतः यह शक्तिशाली इलेक्ट्रोफाइल की भाँति कार्य करते है। इनका विस्तार में वर्णन ऊँची कक्षाओ मे पढोगे।

कार्बोनियम आयन और मुक्त मूलको का स्थायित्व (Stability of Carbonium ions and free radicals) :

भौतिकी के नियम के अनुसार किसी भी आवेशित निकाय का स्थायित्व आवेश के फैलने से बढ जाता है। अत जो भी परमाणु या समूह किसी सलग्नित परमाणु पर उपस्थित चार्ज को फैलाता है, वही अणु को अधिक स्थायी बना देता है।

उदाहरणार्थ निम्न कार्बोनियम आयनो के स्थायित्व पर विचार करो —

$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}^{\oplus}$	$R\rightarrow\overset{H}{\underset{H}{C}}^{\oplus}$	$R\rightarrow\overset{H}{\underset{\uparrow R}{C}}^{\oplus}$	$R\rightarrow\overset{R\downarrow}{\underset{\uparrow R}{C}}^{\oplus}$
मेथिल कार्बोनियम आयन	प्राइमरी कार्बोनियम आयन	सेकेन्डरी कार्बोनियम आयन	तृतीयक कार्बोनियम आयन

यह सरलता से समझाया जा सकता है कि किसी भी कार्बोनियम आयन के धनात्मक कार्बन परमाणु से जितने अधिक ऐल्किल समूह सलग्नित होंगे उतना ही कार्बोनियम आयन अधिक स्थायी होगा। इसका कारण यह है कि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉन उन्मोची (+I) समूह होते हैं जिसके फलस्वरूप वे चार्ज को फैला देते है और आयन को स्थायी बना देते है।

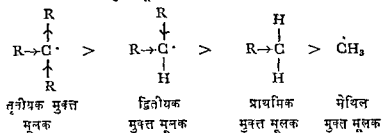
इस प्रकार इन आयनों का स्थायित्व निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है :

तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक > मेथिल कार्बोनियम आयन

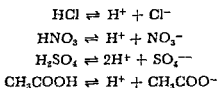
विभिन्न मुक्त मूलको के स्थायित्व भी इसी आधार पर समझाए जाते हैं तथा उनके स्थायित्व का क्रम भी इसी के अनुरूप होता है। यथा

मुक्त मूलकों का स्थायित्व

$$R \rightarrow \overset{\displaystyle R\downarrow}{\underset{\displaystyle R\uparrow}{\dot{C}}} \cdot \quad > \quad R \rightarrow \overset{\displaystyle R\downarrow}{\underset{\displaystyle H}{C}} \cdot \quad > \quad R \rightarrow \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\dot{C}}} \quad > \quad \dot{C}H_3$$

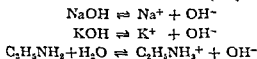
तृतीयक मुक्त मूलक	द्वितीयक मुक्त मूलक	प्राथमिक मुक्त मूलक	मेथिल मुक्त मूलक

अम्ल और क्षारक (Acids and Bases)

(1) आर्रेनिअस धारणा (Arrhenius Concept)—आर्रेनिअस के अनुसार अम्ल वे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन मे हाइड्रोजन आयन या प्रोटॉन (H^+) देते हैं तथा क्षारक वे पदार्थ हैं जो जलीय विलयन मे हाइड्राक्सिल आयन (OH^-) देते हैं। उदाहरणार्थ हाइड्रोक्लोरिक अम्ल, नाइट्रिक अम्ल, सल्फ्यूरिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल आदि अम्ल हैं और ये सभी जलीय विलयन मे निम्न प्रकार हाइड्रोजन आयन देते हैं :

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$
$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$$
$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{--}$$
$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

यहाँ यह ध्यान रहे कि H^+ कभी भी स्वतन्त्र अवस्था मे नही रहते हैं बल्कि जल के अणु से विलायकीकृत (Solvated) रहकर हाइड्रोक्सोनियम या हाइड्रोनियम आयन (H_3O^+) बनाते हैं।

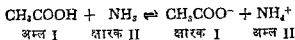
$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

कास्टिक सोडा, कास्टिक पोटाश, ऐल्किल ऐमीन्स आदि क्षारको के उदाहरण है। ये जलीय विलयन मे निम्न प्रकार आयनित होते हैं :

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$
$$KOH \rightleftharpoons K^+ + OH^-$$
$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$$

जब इस धारणा का अनुप्रयोग अजलीय विलयनो मे किया जाता है तो इसमें अनेकों कमियाँ दृष्टिगोचर होती हैं। इसलिए निम्न अन्य धारणाओ का भी विकास किया गया है।

(2) ब्रन्सटेद लोरी धारणा (Bronsted-Lowry Concept)—ब्रन्सटेद (Bronsted) और लोरी (Lowry) की धारणा के अनुसार अम्ल प्रोटॉन-दाता और क्षारक प्रोटॉन-ग्राही कहलाते हैं।

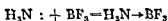
ऐसीटिक अम्ल और अमोनिया के उदासीनीकरण की अभिक्रिया पर विचार करो—

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$
अम्ल I क्षारक II क्षारक I अम्ल II

उपरोक्त, प्रोटॉन के लिए प्रतियोगी अभिक्रिया मे, वह क्षारक जिसमे इलेक्ट्रॉनो की अधिक उपलब्धि होगी, अधिक सफल होगा। अम्ल I व क्षारक I और अम्ल II व क्षारक II सयुग्मी युग्म (conjugate pair) बनाते है। नीचे कुछ सयुग्मी अम्ल और सयुग्मी क्षारक वर्णित हैं :

प्रोटॉन+क्षारक		सयुग्मी अम्ल
$H^+ + HO^-$	⟶	H_2O
$H^+ + HOH$	⟶	H_3O^+
$H^+ + CO_3^{2-}$	⟶	HCO_3^-
$H^+ + (CH_3)_2O$	⟶	$(CH_3)_2O^+H$

(3) लूइस धारणा (Lewis Concept)—लूइस (Lewis) के सिद्धान्तानुसार ***यदि पदार्थ इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण कर सकता है, तो लूइस अम्ल कहलाता है और यदि वह इलेक्ट्रॉन-युग्म को दे देता है, तब वह लूइस क्षारक कहलाता है।*** अत यह स्पष्ट है कि प्रोटॉन एक मुख्य सामान्य इलेक्ट्रॉन युग्म ग्राही है और HO^- एक सामान्य इलेक्ट्रॉन युग्म दाता है।

BF_3 को एक प्ररूपी लूइस अम्ल और NH_3 को एक प्ररूपी लूइस क्षारक समझा जा सकता है,

$$H_3N : + BF_3 = H_3N \rightarrow BF_3$$

या हम इसको ध्रुवीय रूप मे इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं :

$$F_3B^- — N^+H_3$$

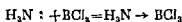
कुछ लूइस अम्लो और क्षारको के उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

लूइस अम्ल—BF_3 $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, SO_3 आदि।

लूइस क्षारक—NH_3, ऐमीन्स, ईथर्स, ऐल्कोहॉल्स, जल आदि।

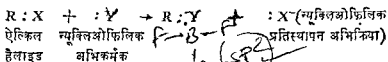
न्यूक्लिओफिलिक और इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक (Nucleophilic and Electrophilic reagents)

अमोनिया और बोरन ट्राइक्लोराइड की अभिक्रिया पर विचार करो—

$$H_3N : + BCl_3 = H_3N \rightarrow BCl_3$$

इस अभिक्रिया में BCl_3 का अणु **इलेक्ट्रोफिलिक** या **इलेक्ट्रॉन स्नेही** कहा जाता है जिसे हम 'पुरानी पद्धति' मे इलेक्ट्रॉन-स्नेही या इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने वाला भी कहते हैं। अमोनिया के अणु मे इलेक्ट्रॉन प्रचुर मात्रा मे होते हैं और वह अपने इलेक्ट्रॉन

युग्म से, जो बन्ध नहीं बनाते है, साझा करने को इच्छुक रहता है। अमोनिया का अणु, जो कि इलेक्ट्रॉन दाता है न्यूक्लिओफिलिक कहा जाता है। इस पद से तात्पर्य है कि ऐसे अणु उन अणुओ से, जिसमे इलेक्ट्रॉनो की कमी रहती हैं, संयोग करने के लिए तत्पर रहते है जिससे कि वे अपने संयोजी कोशो के अष्टक पूर्ण कर सकें। इसी कारण न्यूक्लिओफिलिक पदार्थों को लूइस क्षारक भी कहा जाता है।

धनात्मक आयन जैसे H^+, इलेक्ट्रोफिलिक होते है और ऋणात्मक आयन जैसे Cl^-, CN^- न्यूक्लिओफिलिक होते है; अतः न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक क्षारकीय, इलेक्ट्रॉनो से प्रचुर होते है (ग्रीक भाषा मे न्यूक्लिओफिलिक का अर्थ है नाभिक-स्नेही)। ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रियाएँ न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ है।

$R:X + :Y \rightarrow R:Y + :X^-$ (न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया)
ऐल्किल हैलाइड — न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक

विभिन्न प्रकार की न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओ की क्रियाविधियो के लिए 'पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न' का अध्याय देखो (S_N1 और S_N2 क्रियाविधियाँ)।

एथिलीन मे कार्बन-कार्बन द्विबन्ध इलेक्ट्रॉन के स्रोत का कार्य करता है, अर्थात् यह एक क्षारक की भाँति कार्य करता है। वे यौगिक, जिनसे यह मुख्यतः क्रिया करता है, इलेक्ट्रॉन-न्यून (electron deficient) अर्थात् अम्ल होते हैं। ये अम्लीय, इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने वाले अभिकर्मक इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक या लूइस अम्ल कहलाते हैं (ग्रीक भाषा मे इलेक्ट्रोफिलिक के अर्थ है—इलेक्ट्रॉन-स्नेही)।

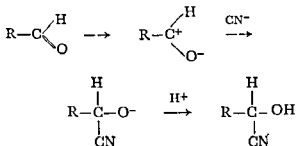
ऐल्कीन की हैलोजेन के साथ क्रिया इलेक्ट्रोफिलिक योग या अम्लीय अभिकर्मको के योग का एक विशिष्ट उदाहरण है।

ऐरोमैटिक यौगिको की विशिष्ट अभिक्रियाओ मे बेन्ज़ीन रिंग इलेक्ट्रॉनो के एक स्रोत अर्थात् एक क्षारक का कार्य करती है। यौगिक, जिससे यह क्रिया करती है, इलेक्ट्रॉन-न्यून अर्थात् इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक या अम्ल, होते हैं। जिस प्रकार ऐल्कीन की विशिष्ट अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ होती हैं, उसी प्रकार बेन्ज़ीन व्युत्पन्नो की विशिष्ट अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ होती हैं। (विस्तार के लिए यूनिट 6 मे ऐरोमैटिक यौगिकों को देखो)

अब हम दूसरे प्रकार की योगात्मक अभिक्रियाओ का अध्ययन करेंगे। ऐल्डिहाइडो व कीटोनो की न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मकों जैसे ऋणायन उदाहरणार्थ, CN^-, HSO_3^- आदि के साथ विशिष्ट अभिक्रियाएँ, प्रचलित तौर पर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। कार्बोनिल समूह मे कार्बन-ऑक्सीजन

द्विबन्ध (C=O) है, चूंकि π-इलेक्ट्रॉन ऑक्सीजन की ओर अधिक शक्ति से खिचते हैं (C=O), कार्बोनिल समूह का कार्बन परमाणु इलेक्ट्रॉन-न्यून होता है तथा ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन प्रचुर होता है $C^{+}-O^{-}$। इसलिए इस समूह पर इलेक्ट्रॉन-प्रचुर, न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मको यानी क्षारकों द्वारा आक्रमण की प्रवृत्ति अधिक होती है। क्रियाविधि निम्न प्रकार दर्शाई जा सकती है :

$$R-C(H)=O \longrightarrow R-C^{+}(H)-O^{-} \xrightarrow{CN^{-}}$$

$$R-C(H)(CN)-O^{-} \xrightarrow{H^{+}} R-C(H)(CN)-OH$$

अतः, C=O बन्ध से योग की क्रियाविधि, C=C बन्ध की योगात्मक क्रियाविधि से भिन्न है। C=O बन्ध की क्रियाविधि के लिए विस्तार में ऐल्केनैल्स और ऐल्केनॉन्स का अध्याय देखो।

कुछ प्रमुख न्यूक्लिओफिल और इलेक्ट्रोफिल के उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

न्यूक्लिओफिल—H_2O, ROH, OH^-, ROR, R^-, H^-, Br^-, NH_3, CN^-, RNH_2, R_2NH, R_3N, NH_2OH, NH_2NH_2, $C_6H_5NHNH_2$ आदि।

इलेक्ट्रोफिल—H^+, Br^+, R^+, H_3O^+, NH_4^+, NO_2^+, R_3C^+, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, SO_3 आदि।

कार्बनिक अभिक्रियाओं के प्रकार (Types of Organic Reactions)—ये मुख्यतः चार प्रकार की होती है—

(1) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Substitution Reactions)

(2) योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)

(3) विलोपन अभिक्रियाएँ (Elimination Reactions)

(4) पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ (Rearrangement Reactions)

इनका हम सक्षेप मे एक-एक कर वर्णन करेगे।

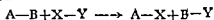
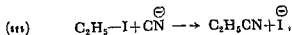
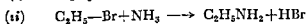
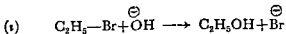
(1) **प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ**—ये वे अभिक्रियाएँ है जिनमे अणु का एक परमाणु या परमाणुओ का समूह किसी दूसरे परमाणु वा परमाणुओं के समूह द्वारा प्रतिस्थापित होता है। इनमे एक समूह अणु से हट जाता है और दूसरा उसके स्थान पर आ जाता है। जैसे—

$$A-B+X-Y \longrightarrow A-X+B-Y$$

कुछ परिचित उदाहरण नीचे दिए गए है :

(i) $C_2H_5—Br+\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow C_2H_5OH+\overset{\ominus}{Br}$

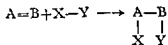
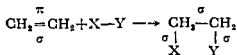
(ii) $C_2H_5—Br+NH_3 \longrightarrow C_2H_5NH_2+HBr$

(iii) $C_2H_5—I+\overset{\ominus}{C}N \longrightarrow C_2H_5CN+\overset{\ominus}{I}$,

प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कई प्रकार की होती है जैसे न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Nucleophilic substitution reactions), इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Electrophilic substitution reactions), मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (Free radical substitution reactions) आदि। न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओ के विषय मे पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्नो के अध्याय मे, इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओ के विषय मे बेन्जीन के अध्याय मे तथा मुक्त मूलक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओ के विषय मे ऐल्केन्स के अध्याय मे विस्तार मे वर्णन किया गया है।

(2) **योगात्मक अभिक्रियाएँ**—इन अभिक्रियाओ मे किसी भी परमाणु या परमाणुओ के समूह का किसी अणु से योग हो जाता है। यहा प्रारम्भिक अणु का कोई भी अश नही निकलता है। ये अभिक्रियाएँ तब ही होती हैं जबकि अणु मे किसी स्थान पर असतृप्तता होती है जैसे ऐल्कीन्स (>C=C<), ऐसीटिलीन्स (—C≡C—), साइआनाइड्स (—C≡N), ऐल्डिहाइड्स या कीटोन्स (>C=O) मे आदि। जैसे

$$A=B+X—Y \longrightarrow \begin{matrix} A—B \\ | \quad | \\ X \quad Y \end{matrix}$$

इस प्रकार की अभिक्रियाओ मे एक π बन्ध टूटता है और दो नये σ बन्ध बनते हैं। उदाहरणार्थ,

$$CH_2\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}CH_2+X—Y \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\overset{\sigma}{—}CH_2 \\ \sigma| \quad\quad |\sigma \\ X \quad\quad Y \end{matrix}$$

योगात्मक अभिक्रियाएँ भी अनेको प्रकार की होती हैं जैसे इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाएँ (Electrophilic addition reactions), न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ (Nucleophilic addition reactions), आदि। इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओ के विषय मे ऐल्कीन्स और ऐल्काइन्स के अध्याय मे तथा न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रियाओ के विषय मे ऐल्केनैल्स और ऐल्केनॉन्स के अध्याय मे विस्तार मे वर्णन किया गया है।

(3) **विलोपन अभिक्रियाएँ**—ये मूलतः योगात्मक अभिक्रियाओं के विपरीत होती हैं। इसमे अणु से परमाणु या परमाणुओं के समूह का विलोपन हो जाता है और उनका स्थान कोई भी अन्य परमाणु या परमाणुओं का समूह ग्रहण नही करता। ऐसा होने पर सदैव ही कोई नया बहुबन्ध (द्विबन्ध या त्रिबन्ध) बनता है। प्रायः विलोपन पास वाले कार्बन परमाणुओं पर सम्बन्धित परमाणुओं या परमाणुओं के समूहों का होता है जिसके फलस्वरूप एक असतृप्त यौगिक बनता है। जैसे,

$$\underset{\substack{|\\X}}{A}-\underset{\substack{|\\Y}}{B} \longrightarrow A=B+X-Y$$

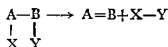
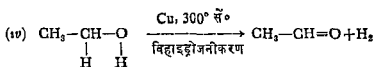
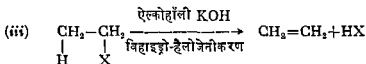
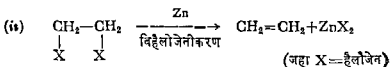
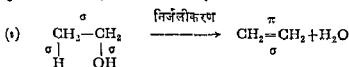
कुछ परिचित उदाहरण नीचे दिए गए हैं :

(i) $$\underset{\sigma|\ \ \ \\H}{CH_2}\overset{\sigma}{-}\underset{|\sigma\\OH}{CH_2} \xrightarrow{\text{निर्जलीकरण}} CH_2\overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}}CH_2+H_2O$$

(ii) $$\underset{\substack{|\\X}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\X}}{CH_2} \xrightarrow[\text{विहैलोजेनीकरण}]{Zn} CH_2=CH_2+ZnX_2$$

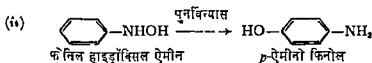
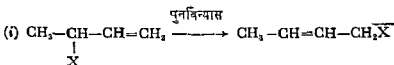
(जहा X=हैलोजेन)

(iii) $$\underset{\substack{|\\H}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\X}}{CH_2} \xrightarrow[\text{विहाइड्रो-हैलोजेनीकरण}]{\text{ऐल्कोहॉली KOH}} CH_2=CH_2+HX$$

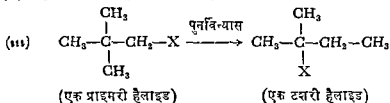
(iv) $$CH_3-\underset{\substack{|\\H}}{CH}-\underset{\substack{|\\H}}{O} \xrightarrow[\text{विहाइड्रोजनीकरण}]{Cu,\ 300^\circ\ \text{सें०}} CH_3-CH=O+H_2$$

(4) **पुनर्विन्यास अभिक्रियाएँ**—इस प्रकार की अभिक्रियाओं मे अणु के प्रतिस्थापी अपने स्थान की अदला-बदली कर लेते हैं। इस अदला-बदली मे या तो (क) अभिलाक्षणिक समूह एक स्थान से दूसरे स्थान पर चला जाता है, जैसे

(i) $$CH_3-\underset{\substack{|\\X}}{CH}-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{पुनर्विन्यास}} CH_3-CH=CH-CH_2\overline{X}$$

(ii) $$C_6H_5-NHOH \xrightarrow{\text{पुनर्विन्यास}} HO-C_6H_4-NH_2$$

फ़ेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन — *p*-ऐमीनो फिनोल

या, (ख) अणु के कार्बन के मूल ढाचे का ही पुनर्विन्यास हो जाता है, जैसे

$$\text{(iii)}\quad CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-X \xrightarrow{\text{पुनर्विन्यास}} CH_3-\underset{X}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3$$

(एक प्राइमरी हैलाइड) (एक टशरी हैलाइड)

प्रश्न

1 न्यूक्लिओफिलिक और इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मकों से आप क्या समझते हैं ? C=C और C=O बन्धों की अभिक्रियाओं को समझाने के लिए उपरोक्त धारणाओं के आधार पर तर्क दीजिए।

2 (अ) निम्नलिखित स्पीशीज में से इलेक्ट्रोफिल तथा न्यूक्लिओफिल का विभेद कीजिए —

(i) NO_2^+ (ii) OH (iii) CN (iv) $(CH_3)_3C^+$ (v) BF_3 (vi) NH_3 (vii) $ZnCl_2$ (viii) SO_3

(ब) प्रतिस्थापन अभिक्रिया योगात्मक अभिक्रिया से किस प्रकार भिन्न है ? प्रत्येक के दो दो उदाहरण दीजिए।

3. निम्न पर सक्षेप मे टिप्पणी लिखो —

(i) कार्बऐनियन (ii) मुक्त मूलक (iii) कार्बोनियम आयन

(iv) समाश विखडन (v) विषमाश विखडन

(vi) इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक

4 *कार्बनिक अभिक्रियाएँ कितने प्रकार की होती हैं ?* सक्षेप मे उदाहरण देते हुए समझाओ।

5 अम्लों और क्षारकों की लूइस की धारणा को स्पष्ट करो। निम्न जोडों मे अम्लो और क्षारको को पहचानो :—

(i) NH_3 NH_4^+ (ii) BF_3, NH_3 (iii) Ag^+, NH_3 (iv) H_3O^+, OH^-
(v) $AlCl_3$ NH_3

(राज० पी०एम०टी०, 1973)

6 बताओ कि निम्न अभिकर्मकों मे से कौन से न्यूक्लिओफिलिक है, कौन से इलेक्ट्रोफिलिक और कौन से इन दोनो मे से कोई भी नहीं —

(i) H_2SO_4 (ii) NH_3 (iii) NaCl (iv) H_2O (v) CH_4 (vi) SO_3 (vii) $AlCl_3$

[उत्तर (i), (ii) व (iii) इलेक्ट्रोफिल हैं। (ii) व (iv) न्यूक्लिओफिल हैं। (iii) व (v) उदासीन हैं।]

7. (अ) निम्नलिखित को परिभाषित करते हुए समझाइए :

(*i*) न्यूक्लिओफिल (*ii*) मुक्त मूलक (*iii*) विषमाशन ।

(ब) निम्नलिखित को इलेक्ट्रोफिल व न्यूक्लिओफिल में वर्गीकृत कीजिए :

(*i*) BF_3 (*ii*) $ZnCl_2$ (*iii*) ROH (*iv*) R_2NH.

8 (अ) निम्नलिखित का इलेक्ट्राफिल-और न्यूक्लिओफिल मे वर्गीकरण कीजिए :

(*i*) $AlCl_3$ (*ii*) R–O–R (*iii*) $FeCl_3$ (*iv*) RNH_2.

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित करके समझाइए :

(*i*) नाभिक-स्नेही अभिकर्मक (*ii*) इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया (*iii*) समाश विखडन । (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

9. (अ) निम्नलिखित किन्ही दो पदो को परिभाषित करते हुए समझाइए :

(*i*) न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक (*ii*) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ (*iii*) कार्बोनियम आयन ।

(ब) निम्न को इलेक्ट्रोफिल और न्यूक्लिओफिल मे वर्गीकृत कीजिए :

(*i*) $H_3\overset{\oplus}{O}$ (*ii*) R_2NH (*iii*) $\overset{\oplus}{NO_2}$ (*iv*) ROH (*v*) $\overset{\oplus}{NH_4}$ (*vi*) $\overset{\ominus}{CN}$.

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

10. (अ) निम्न दी हुई रासायनिक अभिक्रियाओ को समझाइए :

(*i*) इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972, 1974)

(*ii*) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

(ब) निम्नलिखित को परिभाषित कर समझाइए :

(*i*) विषमाशन (*ii*) इलेक्ट्रोफिल (*iii*) कार्बोनियम आयन ।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

11. (अ) लूइस अम्ल और लूइस क्षारक को परिभाषित करके समझाइए।

(ब) निम्न को लूइस अम्लो तथा क्षारको में वर्गीकृत कीजिए :

(*i*) $SnCl_4$ (*ii*) $\overset{\ominus}{CH_3}$ (*iii*) $AlCl_3$ (*iv*) $\overset{\oplus}{NH_4}$ (*v*) $\overset{\oplus}{Cl}$

(*vi*) $\overset{\oplus}{NO_2}$ (*vii*) $R-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-R$ (*viii*) $R_2\bar{C}$

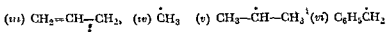
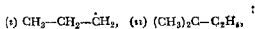
(स) निम्नलिखित को समझाइए :

(*i*) सयुग्मी अम्ल (*ii*) π बन्ध

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

12. (अ) निम्न मुक्त मूलकों को इनके स्थायित्व के आरोही क्रमानुसार लिखिए :

(i) $CH_3—CH_2—\dot{C}H_2$, (ii) $(CH_3)_2\dot{C}—C_2H_5$,

(iii) $CH_2=CH—\dot{C}H_2$, (iv) $\dot{C}H_3$ (v) $CH_3—\dot{C}H—CH_3$ (vi) $C_6H_5\dot{C}H_2$

(ब) निम्नलिखित को समझाइए :

(i) एथेनॉल फिनोल की अपेक्षा कम अम्लीय है।

(ii) हाइड्रॉक्सिल ऐमीन हाइड्रेजीन की अपेक्षा कम क्षारीय है।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)

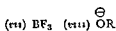
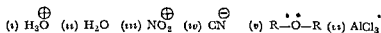
[उत्तर (अ) $(iv) < (i) < (v) < (ii) < (iii) \equiv (vi)$]

13. (अ) उचित उदाहरणों सहित निम्न की व्याख्या कीजिए —

(i) मुक्त मूलक (ii) कार्बोनियम आयन (iii) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन।

(ब) निम्न को इलेक्ट्रोफिल तथा न्यूक्लिओफिल में वर्गीकृत कीजिए :—

(i) $H_3\overset{\oplus}{O}$ (ii) H_2O (iii) $N\overset{\oplus}{O_2}$ (iv) $C\overset{\ominus}{N}$ (v) $R—\ddot{O}—R$ (vi) $AlCl_3$

(vii) BF_3 (viii) $\overset{\ominus}{O}R$

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

14 (अ) न्यूक्लिओफिल का अर्थ समझाइए। चार न्यूक्लिओफिल के उदाहरण दीजिए जो ऐसेटऐल्डिहाइड से क्रिया करते हों। रासायनिक क्रिया भी लिखिए।

(ब) इलेक्ट्रोफिल की व्याख्या कीजिए। HCl प्रोपिलीन से क्रिया करके 2-क्लोरोप्रोपेन नहीं बनाता और आइसो प्रोपिल क्लोराइड बनाता है। इस अभिक्रिया की क्रिया-विधि समझाइए।

(स) क्या होता है जबकि HBr प्रोपिलीन से परॉक्साइड की अनुपस्थिति में अभिक्रिया करता है?

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

15. (अ) निम्नलिखित पर संक्षिप्त टिप्पणियां लिखिए :—

(i) नाभिक-स्नेही प्रतिस्थापन

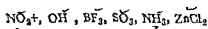
(ii) इलेक्ट्रॉन-स्नेही (इलेक्ट्रोफिलिक) योगात्मक अभिक्रिया।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) निम्नलिखित को नाभिक-स्नेही एवं इलेक्ट्रॉन-स्नेही मे वर्गीकृत कीजिए :—

NO_2^+, OH^-, BF_3, SO_3, NH_3, $ZnCl_2$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

5

समावयवता
(Isomerism)

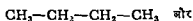
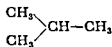
कार्बनिक रसायन मे अनेक यौगिक भिन्न-भिन्न भौतिक तथा रासायनिक गुण रखते हुए भी एक ही आणविक सूत्र से निरूपित किए जा सकते है। **कार्बनिक यौगिको का वह गुण जिसके द्वारा, भिन्न भिन्न भौतिक तथा रासायनिक गुण रखने वाले यौगिकों को एक ही आणविक सूत्र द्वारा दर्शाया जाता है, समावयवता कहलाता है।** ये विभिन्न यौगिक एक-दूसरे के **समावयवी** (isomers) कहलाते हैं।

चूंकि समावयवी यौगिक परमाणुओ की समान संख्या से संघटित होते हैं, अत यह स्पष्ट है कि इनके गुणो की भिन्नता, इनमे अन्तर्आणविक परमाणुओ की सापेक्षिक व्यवस्था की भिन्नता के कारण ही होनी चाहिए अर्थात् इनकी संरचनाओ मे अन्तर होना चाहिए। समावयवता दो प्रकार की होती है :—

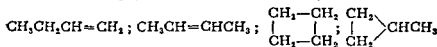
(i) संरचना (Structural) समावयवता।

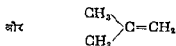
(ii) त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism)।

(i) **संरचनात्मक समावयवता**—इस प्रकार की समावयवता मे समावयवियो का आणविक सूत्र तो एक ही होता है परन्तु उनके संरचना सूत्र भिन्न-भिन्न होते हैं। उदाहरणार्थ, C_4H_{10} को दो भिन्न संरचनात्मक सूत्रो से निरूपित किया जा सकता है :—

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{और} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-CH_3$$

नॉर्मल ब्यूटेन — आइसो ब्यूटेन या 2-मेथिल प्रोपेन

इसी प्रकार C_4H_8 के भिन्न-भिन्न समावयवी निम्न हैं

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2\,;\quad CH_3CH{=}CHCH_3\,;\quad \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\,;\quad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_3$$

1-ब्यूटीन — 2-ब्यूटीन — साइक्लो ब्यूटेन — मेथिल साइक्लो प्रोपेन

और $$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C=CH_2$$

आइसो ब्यूटिलीन (2-मेथिल प्रोपीन)

संरचनात्मक समावयवता मुख्यत चार भागो मे बाटी जा सकती है — (क) श्रृंखला समावयवता (Chain isomerism), (ख) स्थिति समावयवता (Position isomerism), (ग) क्रियात्मक समावयवता (Functional isomerism) और (घ) मध्यावयवता (Metamerism)।

हम यहा संक्षेप मे इन चारों प्रकार की समावयवता का वर्णन करेंगे।

(क) श्रृंखला समावयवता—कार्बन श्रृंखला की संरचना मे अन्तर के कारण श्रृंखला समावयवता उत्पन्न होती है। नॉर्मल ब्यूटेन और आइसो ब्यूटेन श्रृंखला समावयवता का एक सरल उदाहरण है। कुछ अन्य उदाहरण नीचे दिए गए हैं —

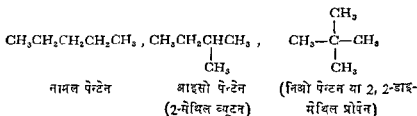
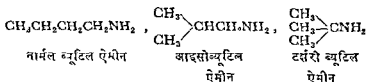
उदाहरण 1 C_5H_{10} के तीन श्रृंखला समावयवी होते हैं

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3\ ,\quad CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3\ ,\quad CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

नामल पेन्टेन — आइसो पेन्टेन (2-मेथिल ब्यूटेन) — (निओ पेन्टेन या 2, 2-डाइ-मेथिल प्रोपेन)

उदाहरण 2 $C_4H_9NH_2$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2\ ,\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! CHCH_2NH_2\ ,\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!-\!\!CNH_2$$

नार्मल ब्यूटिल ऐमीन — आइसोब्यूटिल ऐमीन — टर्शरी ब्यूटिल ऐमीन

(ख) स्थिति समावयवता—समान कार्बन श्रृंखला मे प्रतिस्थापियो की भिन्न-भिन्न स्थितियो के कारण स्थिति समावयवता उत्पन्न होती है।

उदाहरण 1. $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ (1-क्लोरो प्रोपेन) तथा
$CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3$ (2-क्लोरो प्रोपेन) समावयवी हैं।

उदाहरण 2 $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ (1-ब्यूटीन) और

$CH_3-CH=CH-CH_3$ (2 ब्यूटीन) एक-दूसरे के समावयवी हैं।

उदाहरण 3 डाइनाइट्रोबेन्जीन, $C_6H_4(NO_2)_2$ के निम्न तीन समावयवी होते हैं —

आर्थो डाइनाइट्रो बेन्जीन   मेटा डाइनाइट्रो बेन्जीन   पैरा डाइनाइट्रो बेन्जीन

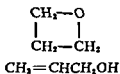
(ग) क्रियात्मक समावयवता—यह समावयवता यौगिकों में भिन्न भिन्न क्रियात्मक समूह पाये जाने के कारण उत्पन्न होती है।

उदाहरण 1. C_2H_6O CH_3CH_2OH ऐथेनॉल (एथिल ऐल्कोहॉल)

और CH_3-O-CH_3 मेथॉक्सी मेथेन (डाइमेथिल ईथर) समावयवी हैं।

उदाहरण 2 C_3H_6O $CH_3-CO-CH_3$ (ऐसीटोन या प्रोपेनॉन)

CH_3CH_2-CHO प्रोपेनैल

$CH_3-O-CH=CH_2$ मेथॉक्सी एथीन (मेथिल वाइनिल ईथर)

$$\begin{matrix} CH_2 - O \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$$ ट्राइमेथिलीन आक्साइड (एक साइक्लिक ईथर)

$CH_2=CHCH_2OH$ 2-प्रोपीन 1 आल (ऐलिल ऐल्कोहॉल)

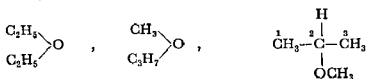
आदि, एक दूसरे के समावयवी हैं।

उदाहरण 3 $C_3H_6O_2$ के निम्न क्रियात्मक समावयवी हैं —

CH_3CH_2COOH	CH_3COOCH_3	$HCOOC_2H_5$
प्रोपेनॉइक अम्ल	मेथिल एथेनोऐट	एथिल मेथेनोऐट
(प्रोपिओनिक अम्ल)	(मेथिल ऐसीटेट)	(एथिल फॉर्मेट)

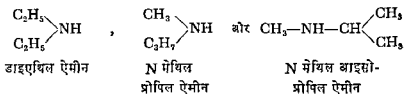
(घ) मध्यावयवता—किसी बहु सयोजक परमाणु मे भिन्न-भिन्न मूलकों के सलग्न होने के कारण मध्यावयवता उत्पन्न होती है। समावयवी एक ही सजातीय श्रेणी के सदस्य होते हैं। ऐमीन्स, ईथर, कीटोन्स आदि मे यह पाई जाती है।

उदाहरण 1. $C_4H_{10}O$ के तीन मध्यावयवी होते हैं —

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O \quad , \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!O \quad , \quad \overset{1}{C}H_3-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{\overset{2}{C}}}-\overset{3}{C}H_3$$

ऐथाक्सी एथेन	1-मथाक्सी प्रोपेन	2 मेथॉक्सी प्रोपन
(डाइएथिल ईथर)	(मेथिल नार्मल प्रोपिल ईथर)	(मेथिल आइसोप्रोपिल ईथर)

उदाहरण 2 $C_4H_{10}NH$ के निम्न मध्यावयवी होते है :—

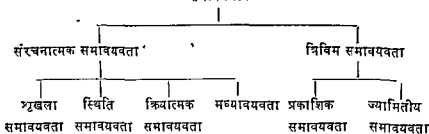
$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH \quad , \quad \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{और} \quad CH_3-NH-CH\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

डाइएथिल ऐमीन	N मेथिल प्रोपिल ऐमीन	N मेथिल आइसो-प्रोपिल ऐमीन

त्रिविम समावयवता (Stereoisomerism) :—

परमाणुओ अथवा मूलको की पृथक्-पृथक् स्थानिक (अर्थात् आकाशीय) व्यवस्था के कारण त्रिविम समावयवता उत्पन्न होती है। जब एक C परमाणु चार, एक-सयोजी परमाणुओ अथवा मूलको स सयुक्त होता है, तो इसकी चारो सयोजकतायें, सममितत समचतुष्फलक के कोनो की ओर दिष्ट रहती हैं। इस प्रकार की सरचना परमाणुओं अथवा मूलको की आकाशीय-व्यवस्था *(spatial disposition)* प्रकट करती है। त्रिविम समावयवता दो प्रकार की होती है

(1) प्रकाशिक समावयवता (Optical Isomerism)

(2) ज्यामितीय समावयवता (Geometrical Isomerism)

उपरोक्त दोनो प्रकार की समावयवताएं इस पुस्तक की सीमा के पर है।

प्रश्न

1. निम्नलिखित यौगिको के सभवी सरचनात्मक सूत्र व नाम बताइए तथा प्रत्येक का सरचनात्मक सूत्र भी लिखिए—

(i) C_4H_{10} (ii) $C_4H_{10}O$, (iii) C_2H_6O, (iv) $C_6H_5NO_2$

2. समावयवता का क्या अर्थ है ? उदाहरण सहित अपने उत्तर मे प्रकाश डालते हुए स्पष्ट करो। (राज० पी०एम०टी०, 1973, 1978)

3. निम्न पर सक्षेप मे टिप्पणी लिखो—

(i) स्थिति समावयवता (ii) मध्यावयवता (iii) शृखला समावयवता (iv) क्रियात्मक समावयवता (v) सजातीय श्रेणी

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972 पूरक परीक्षा)

4. निम्न मे रिक्त स्थानो की पूर्ति करो—

(i) हाइड्रोकार्बन जिसका अणुसूत्र C_4H_{10} है, के······समावयवी है।

(ii) एक हाइड्रोकार्बन जिसका अणुसूत्र C_5H_{12} है, के·· ···समावयवी हैं।

(iii) C_3H_8O अणुसूत्र के······समावयवी हैं।

[उत्तर (i) 2, (ii) 3, (iii) 3]

5. C_4H_8 के कितने सभव समावयवी हो सकते हैं ? प्रत्येक के सरचना सूत्र लिखो।

[उत्तर □, ▷CH_3, 1-ब्यूटीन, 2-ब्यूटीन, आइसो ब्यूटिलीन]

6. निम्न अणुसूत्रो के कितने यथासभव समावयवी होंगे ? प्रत्ये- सरचना सूत्र दो—

(i) C_2H_5Br, (ii) C_3H_7Cl, (iii) C_4H_9Br

[उत्तर (i) एक, (ii) दो, (ii·

2-डाइमेथिल प्रोपेन | 9·5

$(CH_3)_2CHCH_2Br$, (CH_3)·

7 किन्हीं दो क्रियात्मक समावयवियो, किन्हीं दो समजातो, किन्हीं दो समावयवियो, किन्हीं दो शृखला समावयवियों के सरचनात्मक सूत्र और लिखिए। (यू०पी० इन्टर, 1

8 (अ) एक कार्बनिक यौगिक का आणविक सूत्र $C_3H_6O_2$ है। इस संभावित समावयवियो के नाम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति अनुसार लिखिए। ये समावयवी किस प्रकार की समाव प्रदर्शित करते हैं ? (राज० पी०एम०टी०, 1

(ब) उन समावयवी ऐल्केनो के सरचना सूत्र लिखिए जिनके अणु (i) C_4H_{10} और (ii) C_5H_{12} हैं। इनके आई०यू०पी०ए० पद्धति के अनुसार नाम लिखो।

9 उपयुक्त उदाहरण देते हुए निम्न पदों की व्याख्या कीजिए —
(i) मध्यावयवता (ii) शृखला समावयवता, (iii) क्रियात्मक समावयवता। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1

6

ऐल्केन्स (पैराफिन्स या संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स)

(Alkanes—Paraffins or Saturated Hydrocarbons)

हाइड्रोजन और कार्बन युक्त पदार्थों को हाइड्रोकार्बन कहते है। इन्हे दो वर्गों मे विभाजित करते हैं (*i*) सतृप्त हाइड्रोकार्बन (*ii*) असतृप्त हाइड्रोकार्बन। पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स या पैराफिन्स सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स कहे जाते है। पैराफिन्स को ऐल्केन्स के नाम से भी पुकारते है। इनका **पैराफिन पद** इनकी रासायनिक अक्रियता सूचित करता है (लैटिन शब्दानुसार—*Parum* अल्प, —*Affinis* बन्धुता अर्थात् Little Affinity, अल्प बन्धुता या अल्प क्रियाशीलता)।

पैराफिन हाइड्रोकार्बन्स या ऐल्केन्स, सरलतम सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स है। इन का सामान्य सूत्र C_nH_{2n+2} है जहा *n* अणु मे उपस्थित कार्बन परमाणुओ की सख्या है।

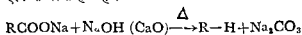
नामकरण और समावयवता—नामकरण के विस्तृत विवरण के लिए देखो अध्याय 3। ऐल्केन्स शृखला एव स्थिति समावयवता प्रदर्शित करते है। प्रथम पाच ऐल्केनो के रूढ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम व क्वथनाक सारणी 6 1 मे दिए गए है।

सारणी 6 1. कुछ ऐल्केनो के आई०यू०पी०ए०सी० नाम व क्वथनाक

आणविक सूत्र	सरचना	रूढ नाम	आई०यू०पी० ए०सी० नाम	क्वथनाक 0° सें
CH_4	CH_4	मेथन	मथेन	—161 5
C_2H_6	$CH_3—CH_3$	एथेन	एथन	—88 6
C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	प्रोपेन	प्रोपेन	—42 1
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	नॉर्मल ब्यूटेन	ब्यूटेन	—0 5
	$CH_3-CH-CH_3$ | CH_3	आइसो-ब्यूटेन	2 मेथिल प्रोपेन	—11 7
C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	नार्मल पन्टेन	पेन्टेन	36 1
	$CH_3CHCH_2CH_3$ | CH_3	आइसो पेन्टेन	2-मेथिल ब्यूटेन	27 9
	CH_3 | $CH_3—C—CH_3$ | CH_3	निओ पेन्टेन	2 2 डाइमेथिल प्रोपेन	9 5

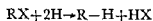
ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधियां—ये निम्न सामान्य विधियों द्वारा बनाए जाते हैं —

1. **मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों से विकार्बोक्सिलीकरण** (Decarboxylation)—जब मोनोकार्बोक्सिलिक अम्लों के सोडियम या पोटैशियम लवणों को सोडा लाइम (शुष्क किया हुआ NaOH और बुझा हुआ शुष्क चूना) के साथ गर्म करते है तो ऐल्केन्स प्राप्त होते हैं।

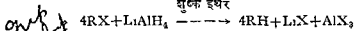
$$RCOONa+NaOH\ (CaO)\xrightarrow{\Delta}R-H+Na_2CO_3$$

इस अभिक्रिया म मूल यौगिक से एक कार्बन परमाणु कम हो जाता है। अतः इस अभिक्रिया का प्रयोग सजातीय श्रेणी मे अवरोहण (descending) मे किया जाता है।

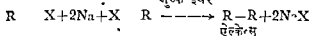
2. ऐल्किल हैलाइड से—

(क) अपचयन द्वारा

$$RX+2H\rightarrow R-H+HX$$

अपचयन यशद ताम्र युग्म (Zn—Cu couple) या ऐलुमिनियम-पारद युग्म से, जल या ऐल्कोहॉल की उपस्थिति मे कराया जाता है। Ni, Pt या Pd की उपस्थिति मे हाइड्रोजन सीधे ही ऐल्किल हैलाइड्स का अपचयन कर देती है। लाल फॉस्फोरस और HI भी अपचायक के रूप मे काम मे लाये जाते है।

ऐल्किल हैलाइडस का अपचयन $LiAlH_4$ से भी किया जा सकता है। प्राप्त ऐल्केन्स की प्राप्ति (yield) 70—95% होती है।

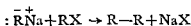
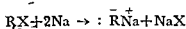
$$4RX+LiAlH_4\xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}}4RH+LiX+AlX_3$$

(ख) वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz Reaction) द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स शुष्क ईथर की उपस्थिति मे सोडियम से क्रिया करते है तो ऐल्केन्स बनते है।

$$R\quad X+2Na+X\quad R\xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}}\underset{\text{ऐल्केन्स}}{R-R}+2NaX$$

वुर्ट्स क्रिया की क्रियाविधि (Mechanism)—इस क्रिया की क्रियाविधि काफी जटिल है और अभी तक पूर्ण रूप से नही समझी जा सकी है। दो सम्भव क्रियाविधियों का वर्णन नीचे किया गया है —

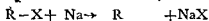
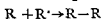
(i) **आयनिक क्रियाविधि**—इस क्रियाविधि म पहले कार्ब-सोडियम (Organo sodium) यौगिक बनता है जो ऐल्किल हैलाइड के द्वितीय अणु मे क्रिया कर ऐल्केन्स बनाता है।

Δ चिह्न का प्रयोग गर्मी देने के लिए किया जाता है।

$$RX + 2Na \rightarrow :\overset{-}{R}\overset{+}{Na} + NaX$$

$$:\overset{-}{R}\overset{+}{Na} + RX \rightarrow R{-}R + NaX$$

(ii) मुक्त मूलक क्रियाविधि—इस क्रियाविधि में ऐल्किल हैलाइड का एक अणु एक सोडियम अणु से क्रिया कर सोडियम हैलाइड व ऐल्किल मुक्त मूलक बनाता है। अब ये मुक्त मूलक आपस में संयोग कर ऐल्केन्स के अणु बनाते हैं।

$$R{-}X + Na \rightarrow \underset{\text{मुक्त मूलक}}{R^{\cdot}} + NaX$$

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R{-}R$$

इस विधि से मेथेन नहीं बनाया जा सकता।

3. **वसीय अम्लों के ऐल्कली लवणों के जलीय विलयन के विद्युत् विश्लेषण द्वारा (कोल्बे संश्लेषण)**—अभिक्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।

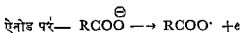
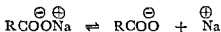
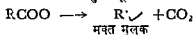
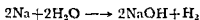
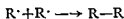
$$RCO\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} \rightleftharpoons RCO\overset{\ominus}{O} + \overset{\oplus}{Na}$$

ऐनोड पर— $RCO\overset{\ominus}{O} \longrightarrow \underset{\text{मुक्त मूलक}}{RCOO^{\cdot}} + e$

$$RCOO \longrightarrow \underset{\text{मुक्त मूलक}}{R^{\cdot}} + CO_2$$

$$R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow R{-}R$$

कैथोड पर— $\overset{\oplus}{Na} + e \longrightarrow Na$

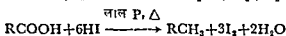
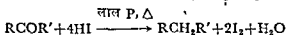
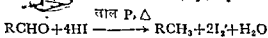
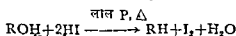
$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

इस विधि से मेथेन नहीं बनाई जा सकती।

4. **ऐल्कोहॉल्स, ऐल्डिहाइड्स, कीटोन्स और अम्लों के, लाल फॉस्फोरस और हाइड्रोआयोडिक अम्ल से अपचयन द्वारा—**

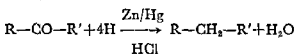
$$ROH + 2HI \xrightarrow{\text{लाल P, }\Delta} RH + I_2 + H_2O$$

$$RCHO + 4HI \xrightarrow{\text{लाल P, }\Delta} RCH_3 + 2I_2 + H_2O$$

$$RCOR' + 4HI \xrightarrow{\text{लाल P, }\Delta} RCH_2R' + 2I_2 + H_2O$$

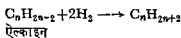
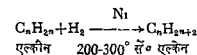
$$RCOOH + 6HI \xrightarrow{\text{लाल P, }\Delta} RCH_3 + 3I_2 + 2H_2O$$

नोट—अम्लों के साथ अपचयन कराते समय प्रायः अधिक ताप और दाब की आवश्यकता होती है।

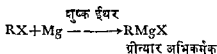
5. कीटोन्स के क्लीमेन्सन (Clemensen) **अपचयन द्वारा**—जब कीटोन्स का जिंक अमलगम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अपचयन कराया जाता है तब ऐल्केन्स बनते है।

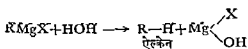
$$R-CO-R'+4H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_2-R'+H_2O$$

इस विधि से मेथेन व एथेन नही तैयार किए जा सकते।

6. ऐल्काइन्स और ऐल्कीन्स के अपचयन से—निकल, प्लैटिनम और पैलेडियम आदि उत्प्रेरकों की उपस्थिति मे ऐल्काइन्स और ऐल्कीन्स का हाइड्रोजन द्वारा अपचयन हो जाता है और ऐल्केन्स बनते हैं। निकल के साथ जब अपचयन (200-300 सें० ताप पर) कराया जाता है तो उस अभिक्रिया को **साबात्ये सेण्डेरेन्स अभिक्रिया** के नाम से पुकारते है।

$$\underset{\text{एल्कीन}}{C_nH_{2n}}+H_2 \xrightarrow[200\text{-}300^\circ \text{ सें०}]{Ni} \underset{\text{एल्केन}}{C_nH_{2n+2}}$$

$$\underset{\text{ऐल्काइन}}{C_nH_{2n-2}}+2H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$$

7. ग्रीन्यार अभिकर्मक (Grignard's Reagent) **द्वारा**—ऐल्किल हैलाइड्स जब शुष्क ईथर की उपस्थिति मे मैग्नीशियम से क्रिया करते है तो ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स, जिन्हें ग्रीन्यार अभिकर्मक कहते हैं, बनते हैं।

$$RX+Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{RMgX}$$

इस प्रकार प्राप्त ग्रीन्यार अभिकर्मक सक्रिय हाइड्रोजन से (जैसे H_2O, ROH, RNH_2 आदि) क्रिया कर ऐल्केन बनाता है।

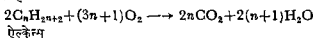
$$RMgX+HOH \longrightarrow \underset{\text{ऐल्केन}}{R-H}+Mg\begin{matrix}X\\OH\end{matrix}$$

सामान्य गुण . भौतिक—प्रथम चार एल्केन्स (C_1 से C_4) सामान्य ताप पर रगहीन, गंधहीन गैस है, C_5 से C_{17} तक रगहीन द्रव हैं जब कि C_{18} और उसके आगे ये ठोस होते हैं। नॉर्मल एल्केन्स मे जैसे-जैसे कार्बन शृखला बढती है, उसके क्वथनाक भी लगातार बढते जाते हैं। यह बात इनके द्रवणाक के लिए सही

नहीं है। किसी सम (even) कार्बन परमाणुओं की संख्या वाले ऐल्केन का द्रवणांक अपने अगले समजात (homologue) जिसमे कार्बन परमाणुओं की संख्या विषम (odd) होती है, की अपेक्षा अधिक होता है। जिन ऐल्केन्स मे अधिक शाखित श्रृंखलायें (branched chains) होती है उनकी वाष्पशीलता अधिक होती है, अत: उनके क्वथनांक कम होते है। ऐल्केन्स के घनत्व जल से कम होते है।

ऐल्केन्स अध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय विलायकों जैसे जल मे अविलेय होते हैं।

रासायनिक—(1) **स्थायित्व** (Stability)—ये अधिकांश अभिकर्मकों के प्रति अक्रिय हैं अत: इन्हे इसीलिए पैराफिन्स भी कहा जाता है।

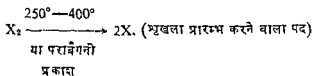
(2) **दहन** (Combustion)—ऐल्केन्स वायु तथा ऑक्सीजन के साथ ज्योतिहीन ज्वाला (non-luminous flame) से जलकर कार्बन डाइऑक्साइड तथा जल बनाते है।

$$2C_nH_{2n+2}+(3n+1)O_2 \longrightarrow 2nCO_2+2(n+1)H_2O$$

ऐल्केन्स

(3) **हैलोजेनीकरण** (Halogenation)—सूर्य के हल्के प्रकाश मे ये अभिक्रिया कर हैलोजेन व्युत्पन्न (halogen derivatives) बनाते हैं। इन क्रियाओं मे C—H बन्ध टूटता है और C—X (जहां X=हैलोजेन) बन्ध बनता है।

ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि (मुक्त मूलक क्रियाविधि).

(i) जैसे ही हैलोजेन का अणु पराबैंगनी प्रकाश क्वान्टम को ग्रहण करता है, उससे इतनी ऊर्जा मिलती है कि वह अणुओं को परमाणुओं मे अपघटित कर देता है।

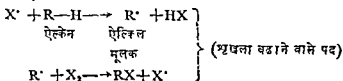
$$X_2 \xrightarrow[\text{या पराबैंगनी प्रकाश}]{250°—400°} 2X.$$ (श्रृंखला प्रारम्भ करने वाला पद)

जहां X_2, Cl_2 या Br_2 को प्रदर्शित करता है।

(ii) उपरोक्त प्राप्त हैलोजेन परमाणु ऐल्केन अणु मे से एक हाइड्रोजन परमाणु को विस्थापित कर एक ऐल्किल मुक्त मूलक एवं एक हाइड्रोजन हैलाइड का अणु बनाता है।

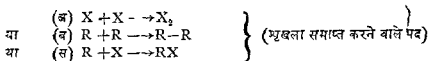
$$X^{\cdot} + R—H \longrightarrow R^{\cdot} + HX$$

ऐल्केन → ऐल्किल मूलक

$$R^{\cdot} + X_2 \longrightarrow RX + X^{\cdot}$$

(श्रृंखला बढ़ाने वाले पद)

(iii) अन्त में शृंखला समाप्त करने वाले पद चलते हैं जिनमें क्रियाकारी कणों का उत्पादन होने के स्थान पर विनाश होता है। शृंखला समाप्ति निम्न किसी भी पदों द्वारा हो सकती है :—

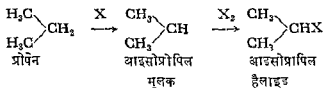
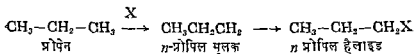
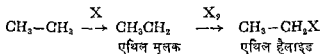
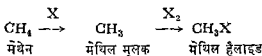
(अ) $X + X \longrightarrow X_2$
या (ब) $R + R \longrightarrow R-R$
या (स) $R + X \longrightarrow RX$

(शृंखला समाप्त करने वाले पद)

कुछ ऐल्केनों के हैलोजेनीकरण को निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है

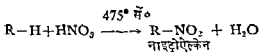
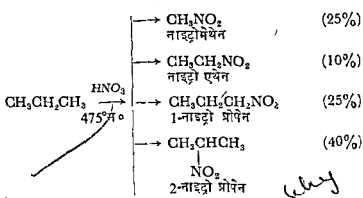
$$CH_4 \xrightarrow{X} CH_3 \xrightarrow{X_2} CH_3X$$
मेथेन — मेथिल मूलक — मेथिल हैलाइड

$$CH_3-CH_3 \xrightarrow{X} CH_3CH_2 \xrightarrow{X_2} CH_3-CH_2X$$
एथिल मूलक — एथिल हैलाइड

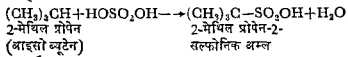
$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow{X} CH_3CH_2CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2X$$
प्रोपेन — n-प्रोपिल मूलक — n प्रोपिल हैलाइड

$$(H_3C)_2CH_2 \xrightarrow{X} (CH_3)_2CH \xrightarrow{X_2} (CH_3)_2CHX$$
प्रोपेन — आइसोप्रोपिल मूलक — आइसोप्रोपिल हैलाइड

आयोडीन के सापेक्षाकृत अधिक अक्रिय होने के कारण सीधा आयोडीनीकरण सम्भव नहीं है। फ्लुओरीनीकरण (fluorination) की क्रिया विस्फोटन के कारण सीधे प्रकार से सम्भव नहीं है। परन्तु विशेष तक्नीकी विधियों द्वारा ये क्रियाएँ सफल बनाई जा सकती हैं।

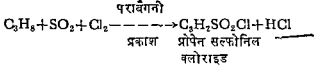
(4) नाइट्रेशन (Nitration)—उच्च ताप (475° सें०) पर ये नाइट्रिक अम्ल की वाष्प से अभिक्रिया कर नाइट्रोऐल्केन्स बनाते हैं।

$$R-H+HNO_3 \xrightarrow{475° \text{ सें०}} R-NO_2 + H_2O$$
नाइट्रोऐल्केन

यह अभिक्रिया भी मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है। इस प्रकार प्रोपेन के नाइट्रीकरण से सभी सम्भव नाइट्रोऐल्केन्स बनते हैं। जैसे—

(5) **सल्फोनीकरण** (Sulphonation)—निम्न अशाखित शृंखला वाले ऐल्केन्स सधूम (fuming) सल्फ्यूरिक अम्ल से अभिक्रिया नहीं करते। परन्तु उच्च ऐल्केन्स और निम्न शाखित ऐल्केन्स इससे क्रिया कर ऐल्केन सल्फोनिक अम्ल बनाते है। उदाहरणार्थ—

$$(CH_3)_3CH + HOSO_2OH \longrightarrow (CH_3)_3C-SO_3OH + H_2O$$

2-मेथिल प्रोपेन (आइसो ब्यूटेन) → 2-मेथिल प्रोपेन-2-सल्फोनिक अम्ल

(6) **क्लोरो सल्फोनेशन** (Chloro sulphonation)—ऐल्केन्स सल्फर डाइऑक्साइड और क्लोरीन से साधारण ताप और पराबैंगनी प्रकाश मे अभिक्रिया कर ऐल्केन्स सल्फोनिल क्लोराइड्स देते हैं। जैसे,

$$C_3H_8 + SO_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{प्रकाश}]{\text{पराबैंगनी}} C_3H_7SO_2Cl + HCl$$

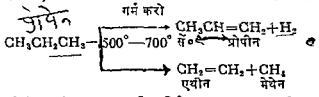
प्रोपेन सल्फोनिल क्लोराइड

इस अभिक्रिया को रीड अभिक्रिया (Reed reaction) कहते हैं। प्राप्त यौगिक व्यापार मे अपमार्जको (detergents) के बनाने मे काम आते है।

(7) ताप अपघटन (Pyrolysis)—आक्सीजन की अनुपस्थिति मे 500°—700° से० ताप तक गर्म करने पर ऐल्केन्स के अणु छोटे-छोटे अणुओ वाले हाइड्रोकार्बन्स (सतृप्त एवं असतृप्त दोनो ही) मे अपघटित हो जाते हैं। इस घटना को ताप अपघटन कहा जाता है, ग्रीक भाषा मे pyr का अर्थ है अग्नि, lysis माने खोना। उदाहरणार्थ, प्रोपेन का ताप अपघटन निम्न दो प्रकार से होता है

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[500^\circ-700^\circ \text{ से०}]{\text{गर्म करो}} CH_3CH{=}CH_2 + H_2$$

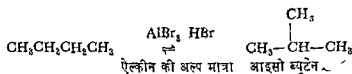
प्रोपीन

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_4$$

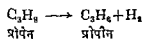
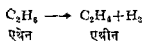
एथीन मेथेन

यह अभिक्रिया भी मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होती है।

(8) **समावयवीकरण** (Isomerisation)—इस क्रिया मे नॉर्मल ऐल्केन्स को शाखित शृखला वाले समावयवी ऐल्केन्स मे बदला जा सकता है। उदाहरणार्थ, नॉर्मल ब्यूटेन ऐलुमिनियम ब्रोमाइड, हाइड्रोब्रोमिक अम्ल और अल्प मात्रा मे ऐल्कीन की उपस्थिति मे आइसोब्यूटेन मे बदल जाती है। अभिक्रिया उत्क्रमणीय होती है और 25° सें० पर साम्य मिश्रण मे 76% आइसो ब्यूटेन होती है।

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \underset{\text{ऐल्कीन की अल्प मात्रा}}{\overset{AlBr_3\ HBr}{\rightleftharpoons}} CH_3-\underset{}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H}-CH_3$$

आइसो ब्यूटेन

(9) **विहाइड्रोजनीकरण** (Dehydrogenation)—ऐल्केन्स को जब क्रोमियम मोलिब्डेनम, वेनेडियम, टाइटेनियम या सीरियम ऑक्साइड, जो ऐलुमिना या मैग्नीशिया के साथ लिए गए हो, की उपस्थिति मे 500° से 750° सें० ताप पर गर्म किया जाता है तो वे अनुरूपी ऐल्कीन्स मे बदल जाते हैं तथा हाइड्रोजन निकल जाती है। उदाहरणार्थ,

$$\underset{\text{एथेन}}{C_2H_6} \longrightarrow \underset{\text{एथीन}}{C_2H_4} + H_2$$

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{C_3H_8} \longrightarrow \underset{\text{प्रोपीन}}{C_3H_6} + H_2$$

जब कोई अशाखित ऐल्केन, जिनमे छः या अधिक कार्बन परमाणु हों को उत्प्रेरको की उपस्थिति मे 500° सें० ताप व उच्च दाब पर गर्म किया जाता है तो उनका विहाइड्रोजनीकरण होकर चक्रीकरण हो जाता है। इस विधि को हाइड्रोसंभवन (Hydroforming) या उत्प्रेरकी पुन. सस्कार (Catalytic reforming) या ऐरोमेटीकरण (Aromatisation) कहते हैं।

$$\underset{\text{नार्मल हेक्सेन}}{CH_3(CH_2)_4CH_3} \longrightarrow \underset{\text{बेन्जीन}}{C_6H_6} + 4H_2$$

$$\underset{\text{नार्मल हेप्टेन}}{CH_3(CH_2)_5CH_3} \longrightarrow \underset{\text{टालूईन}}{C_6H_5-CH_3} + 4H_2$$

कुछ व्यक्तिगत सदस्य (Some Individual Members)

मेथेन (Methane) CH_4

प्राप्ति-स्थान (Occurrence)—गीले (Swamp) और दलदल (Marshes) मे कार्बनिक द्रव्यो के जीवाणुओ द्वारा क्षय (decay) होने से यह बनती है इसीलिए इसको पक गैस (Marsh gas) भी कहते हैं। पेट्रोलियम वाले प्रदेशो मे जमीन से निकलने वाली प्राकृतिक गैसो मे अधिकाश मेथेन व एथेन गैसें होती है। कोयले की खानो मे भी यह वृहत मात्रा मे पाई जाती है। कोयले के भजक आसवन से प्राप्त कोल गैस का मुख्य घटक (component) मेथेन होता है।

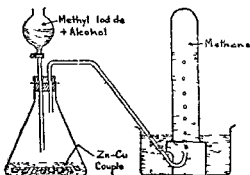
बनाने की विधियाँ (Preparation)—ऊपर दी गई सामान्य विधियो से मेथेन का सश्लेषण किया जा सकता है। कुछ विशेष विधियों का वणन नीचे दिया गया है।

(1) **सोडियम ऐसीटेट से**—सोडियम ऐसीटेट और निजल सोडा लाइम को गर्म करने से मेथेन प्राप्त होती है जिसे जल के अधोमुखी विस्थापन की विधि द्वारा एकत्रित कर लिया जाता है (देखो चित्र 6 1)

$$\underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa} + NaOH(CaO) \longrightarrow \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

चित्र 6 1 सोडियम ऐसीटेट से मेथेन बनाना

कास्टिक सोडा के स्थान पर सोडा लाइम काम में लेने से यह लाभ है कि बुन्सेन ज्वालक की ज्वाला मे गर्म करते समय यह पिघलता नहीं लेकिन दानेदार रहता है अत कॉच (नलिका) पर यह प्रभाव नही डालता है। यह प्रयोग निम्न विधि से किया जाता है।

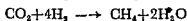
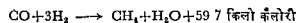
इस प्रकार प्राप्त मेथेन मे हाइड्रोजन एव एथिलीन (एक असंतृप्त हाइड्रोकार्बन) की अशुद्धियां होती हैं।

चित्र 6 2. मेथिल आयोडाइड के अपचयन से मेथेन बनाना।

(2) मेथिल आयोडाइड के अपचयन (Reduction) से—जब यशद-ताम्र युग्म (Zn Cu couple) या ऐलुमिनियम पारद युग्म से, जल या ऐल्कोहॉल की उपस्थिति मे, प्राप्त नवजात हाइड्रोजन द्वारा मेथिल आयोडाइड का अपचयन कराते हैं तो विशुद्ध मेथेन बनती है (देखो चित्र 6·2)।

$$CH_3I + 2[H] \rightarrow CH_4 + HI$$

(3) साबात्ये और सेण्डेरेन्स की उत्प्रेरित अपचयन विधि (Sabatier and Senderens' Catalytic Reduction Method)—यह विधि गैस के व्यापारिक निर्माण मे प्रयुक्त होती है।

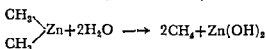
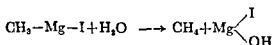
निकल के महीन चूर्ण पर 200—300° सें० पर जब CO या CO_2 तथा H_2 का मिश्रण प्रवाहित करते है तो ये उत्प्रेरित अपचयन से CH_4 मे परिवर्तित हो जाती है।

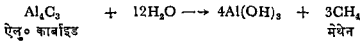
$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O + 59\ 7 \text{ किलो कैलोरी}$$
$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$$

(4) फ्रैंकलैंड और ग्रीन्यार अभिकर्मकों (Frankland and Grignard Reagents) पर जल की क्रिया से—मेथेन निम्न पर जल की क्रिया से प्राप्त की जाती है—

(अ) डाइमेथिल जिन्क (फ्रैंकलैंड अभिकर्मक) पर—

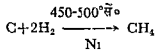
$$(CH_3)_2Zn + 2H_2O \longrightarrow 2CH_4 + Zn(OH)_2$$

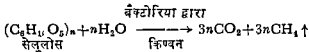
(ब) मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक) पर

$$CH_3-Mg-I + H_2O \longrightarrow CH_4 + Mg\begin{smallmatrix} I \\ OH \end{smallmatrix}$$

(5) ऐलुमिनियम कार्बाइड पर जल की क्रिया से—ऐलुमिनियम कार्बाइड साधारण ताप पर जल से अपघटित हो जाता है और मेथेन बनाता है।

$$\underset{\text{ऐलु० कार्बाइड}}{Al_4C_3} + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + \underset{\text{मेथेन}}{3CH_4}$$

कुछ समय के बाद ऐलुमिनियम हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेप Al_4C_3 पर जमने लगता है। फलतः, अभिक्रिया गति धीमी होने लगती है। जल के स्थान पर तनु हाइड्रोक्लोरिक अम्ल को काम मे लें, तो इस परेशानी का अनुभव नहीं होगा।

(6) कार्बन व हाइड्रोजन के परस्पर सयोग से—निकल के महीन चूर्ण की उत्प्रेरक के रूप मे उपस्थिति मे 450°–500° सें० पर कार्बन व हाइड्रोजन के परस्पर सयोग से भी मेथेन सश्लिष्ट हो सकती है। प्राप्ति 50% होती है।

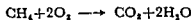
$$C + 2H_2 \xrightarrow[Ni]{450\text{-}500°\text{सें०}} CH_4$$

(7) व्यापारिक विधि—अधिक मात्रा मे मेथेन प्राकृतिक गैस, तेल के कुओ एव पेट्रोलियम के भजन द्वारा प्राप्त की जाती है। जब वाहितमल अवपक (sewage sludge) का बैक्टीरिया द्वारा किण्वन होता है तब भी अनेक गैसो का मिश्रण बनता है जिनम 70 प्रतिशत मेथेन होती है। वाहितमल अवपक मे उपस्थित सेलुलोस का किण्वन निम्न प्रकार होता है :—

$$\underset{\text{सेलुलोस}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow[\text{किण्वन}]{\text{बैक्टीरिया द्वारा}} 3nCO_2 + 3nCH_4\uparrow$$

गुण (Properties) : भौतिक (Physical)—

मेथेन रगहीन, गधहीन अविषाक्त (Non-poisonous) गैस है। जल मे लगभग अविलेय है, किन्तु ऐल्कोहॉल मे कुछ विलेय है।

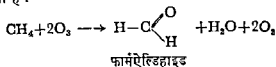
रासायनिक—**(1) स्थायित्व (Stability)**—यह एक स्थायी और अक्रिय यौगिक है। यह अम्ल, क्षार एव पोटैशियम परमैंगनेट, नाइट्रिक अम्ल व क्रोमिक अम्ल जैसे प्रबल उपचायको से क्रिया नही करती है।

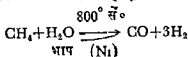
(2) उपचयन (Oxidation)—(क) यह वायु अथवा ऑक्सीजन मे ज्योतिहीन ज्वाला (Non-luminous flame) से जल कर कार्बन डाइऑक्साइड व जल बनाती है।

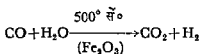
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

जब इसे हवा या ऑक्सीजन से मिलाकर जलाते हैं तो यह तेजी से विस्फोट करती है।

(ख) मेथेन ओज़ोनित ऑक्सीजन (Ozonised oxygen) से भी ऑक्सीकृत हो जाती है और फार्मेऐल्डिहाइड बनाती है। इस अभिक्रिया द्वारा मेथेन सूक्ष्म मात्रा मे भी पहचानी जा सकती है।

$$CH_4+2O_3 \longrightarrow H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} +H_2O+2O_2$$

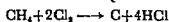
फार्मेऐल्डिहाइड

(3) **उत्प्रेरक की उपस्थिति मे उच्च ताप पर भाप की क्रिया**—जब भाप और मेथेन का मिश्रण निकल उत्प्रेरक पर लगभग 800° सें० पर प्रवाहित किया जाता है, तो कार्बन मोनोऑक्साइड व हाइड्रोजन बनती है।

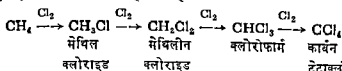
$$\underset{\text{भाप}}{CH_4+H_2O} \xrightarrow[(Ni)]{800^\circ \text{ सें०}} CO+3H_2$$

उत्पन्न हुई कार्बन मोनोऑक्साइड पुन फेरिक ऑक्साइड (Fe_2O_3) की उपस्थिति मे भाप से लगभग 500° सें० पर क्रिया करती है और CO_2 व H_2 बनाती है।

$$CO+H_2O \xrightarrow[(Fe_2O_3)]{500^\circ \text{ सें०}} CO_2+H_2$$

उद्योग मे हाइड्रोजनीकरण के लिए हाइड्रोजन का प्राय: इसी विधि द्वारा निर्माण करते हैं।

(4) **मेथेन की प्रतिस्थापन क्रियाए (Substitution Reactions)**—

(i) **क्लोरीनीकरण** (Chlorination)—अधेरे मे क्लोरीन गैस मेथेन के साथ अभिक्रिया नही करती है। सूर्य के तेज प्रकाश मे क्लोरीन मेथेन से क्रिया कर कार्बन व हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनाती है।

$$CH_4+2Cl_2 \longrightarrow C+4HCl$$

सूर्य के हल्के प्रकाश (Diffused sunlight) मे क्रिया धीमी होती है और कई पदो मे होती है—मेथेन के चार हाइड्रोजन के परमाणु क्लोरीन के परमाणुओ से एक एक करके प्रतिस्थापित हो जाते हैं।

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{मेथिल क्लोराइड}}{CH_3Cl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{मेथिलीन क्लोराइड}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{क्लोरोफार्म}}{CHCl_3} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{कार्बन टेट्राक्लोराइड}}{CCl_4}$$

(ii) **ब्रोमीनीकरण** (Bromination)—ब्रोमीन के साथ मेथेन आसानी से क्रिया नहीं करती है। क्रिया के लिए झांवा के ऊपर टिका हुआ फेरिक ब्रोमाइड उत्प्रेरक आवश्यक होता है। इस क्रिया मे भी क्लोरो व्युत्पन्नो (Chloro derivatives) की भांति ब्रोमो व्युत्पन्नो का मिश्रण प्राप्त होता है।

(iii) आयोडीनीकरण और फ्लुओरीनीकरण (Iodination and Fluorination)—आयोडीन के साथ मेथेन की क्रिया एक उत्क्रमणीय क्रिया होती है।

$$CH_4+I_2 \rightleftharpoons CH_3I+HI$$

लेकिन ऑक्सीकारक पदार्थ जैसे HIO_3, HNO_3 आदि पदार्थों की उपस्थिति मे बना हुआ HI, इन पदार्थों से I_2 मे ऑक्सीकृत हो जाता है और इस प्रकार क्रिया दाई ओर ही चलती है। सीधा आयोडीनीकरण सम्भव नही होता है।

$$5HI+HIO_3=3I_2+3H_2O$$

सीधी फ्लुओरीनीकरण की क्रिया विस्फोटक होने के कारण प्रायः सम्भव नही होती है। हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि के लिए पृष्ठ 88 देखें।

(5) ताप अपघटन (Pyrolysis)—ऑक्सीजन की अनुपस्थिति मे 1000° सें० तक गर्म किए जाने पर यह C व H मे अपघटित हो जाती है।

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ \text{ सें०}} C+2H_2$$

धात्विक ऑक्साइड जैसे क्रोमियम ऑक्साइड, वेनेडियम ऑक्साइड आदि उत्प्रेरक की उपस्थिति मे ताप अपघटन 400°--600° सें० ताप पर ही कराया जा सकता है। इस ताप पर क्रिया तीव्र गति से होती है।

(6) वाष्प अवस्था मे नाइट्रेशन (Vapour phase nitration)—जब मेथेन व नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण को एक वायुमण्डल दाब और 475° सें० पर एक तग नलिका मे प्रवाहित करते हैं तो नाइट्रोमेथेन प्राप्त होता है।

$$CH_3\cdot H+OH\ \ NO_2 \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोमेथेन}}{CH_3NO_2} +H_2O$$

नाइट्रोपैराफिन्स अपनी अज्वलनशीलता के कारण, प्लास्टिक और रबड के विलायक के रूप मे बहुतायत से प्रयोग किए जाते हैं —

मेथेन का सरचना सूत्र (Structural Formulae)—मेथेन को निम्न में से किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है :—

चित्र 6·3. बॉल व स्टिक मॉडल

चित्र 6'4. चतुष्फलकीय मॉडल

उपयोग – इसके निम्नाकित उपयोग हैं .—

(1) यह "कार्बन ब्लैक" बनाने मे काम आती है जो कि छापने की स्याही, पेन्ट्स एवं रबड टायरो के निर्माण मे काम आती है।

कार्बन ब्लैक मेथेन के 1000° सें० पर तापीय अपघटन से प्राप्त होता है। कार्बन की अत्यन्त महीन चूर्णित अवस्था को कार्बन ब्लैक कहते हैं।

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ \text{ सें०}} C + 2H_2$$

(2) Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में 800° सें० पर जलवाष्प की क्रिया से हाइड्रोजन के निर्माण मे काम आती है।

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{800^\circ \text{ से०}} CO + 3H_2$$

(3) मेथिल ऐल्कोहॉल तथा फार्मऐल्डिहाइड के निर्माण मे (नियन्त्रित दशा मे आंशिक उपचयन से) यह काम मे आती है।

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CH_3OH$$
मेथिल ऐल्कोहॉल

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow H_2O + HCHO$$
फार्मऐल्डिहाइड

(4) यह मेथिल क्लोराइड तथा मेथिलीन क्लोराइड बनाने मे काम आती है जो प्रशीतन (refrigeration) के काम आती हैं।

एथेन (Ethane), C_2H_6

प्राप्ति स्थान (Occurrence)—पेट्रोलियम वाले प्रदेशो मे निकलने वाली प्राकृतिक गैस मे यह मेथेन के साथ पाई जाती है। अल्पमात्रा मे यह कोयले की गैस

एव भजित पेट्रोलियम (Cracked Petroleum) मे भी पाई जाती है। एथेन भी एक संतृप्त हाइड्रोकार्बन (पैराफिन) है।

बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित अभिक्रियाओं से प्राप्त की जाती है :

(1) **सोडियम प्रोपियोनेट से**—जब निर्जल सोडियम प्रोपियोनेट एव सोडा लाइम के मिश्रण को गर्म करते हैं तो एथेन बनती है।

$$CH_3CH_2COONa + NaOH(CaO) \longrightarrow CH_3{-}CH_3 + Na_2CO_3$$

यह अभिक्रिया सैद्धान्तिक रुचि मात्र की है।

(2) *वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz—एक फ्रांसीसी रसायनज्ञ)*

$$CH_3\ I + 2Na + I\ CH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3\ CH_3 + 2NaI$$

(3) कोल्बे सश्लेषण (Kolbe—एक जर्मन रसायनज्ञ)

$$CH_3COOK \longrightarrow CH_3COO^- + K^+$$

$$CH_3COO^- - e \longrightarrow CH_3COO \quad \text{(ऐनोड पर)}$$

$$2CH_3COO \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2 \quad \text{(ऐनोड पर)}$$

$$K^+ + e \longrightarrow K \quad \text{(कैथोड पर)}$$

$$2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2 \quad \text{(कैथोड पर)}$$

(4) **एथिल हैलाइडों के अपचयन से**—यशद-ताम्र युग्म से यदि एथिल आयोडाइड के ऐल्कोहॉली विलयन का अपचयन करें तो एथेन प्राप्त होती है।

$$CH_3\ CH_2\ I + 2H \longrightarrow CH_3.CH_3 + HI$$

(5) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से**—एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक) पर जल की अभिक्रिया से एथेन बनती है।

$$Mg\langle^{C_2H_5}_{I} + H_2O \longrightarrow Mg\langle^{OH}_{I} + C_2H_6$$

(6) **एथिलीन से**—अधिक ताप पर Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति मे एथिलीन के *हाइड्रोजनीकरण से एथेन बनती है।*

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{[Ni]} \underset{\text{एथेन}}{CH_3\ CH_3}$$

गुण—भौतिक एव रासायनिक, दोनो गुणो मे यह मेथेन से निकट-समानता दिखाती है।

भौतिक—यह रगहीन, गधहीन गैस है। जल मे अल्प विलेय है, लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल मे सुगमता से विलेय है।

रासायनिक—(1) स्थायित्व—यह अत्यन्त स्थायी गैस है। सान्द्र अम्ल, क्षार एवं प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मकों से क्रिया नहीं करती है।

(2) अपचयन—वायु अथवा ऑक्सीजन में यह सूक्ष्म ज्योति युक्त ज्वाला से जलती है व CO_2 और H_2O बनाती है।

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

(3) एथेन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—मेथेन की तरह एथेन Cl_2 व Br_2 के साथ प्रतिस्थापनिक उत्पाद बनाती है लेकिन आयोडीन के साथ नहीं।

$$CH_3\,CH_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3\,CH_2Cl$$

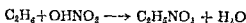
मोनोक्लोरो एथेन
या एथिल क्लोराइड

$$CH_3\,CH_2\,Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3\,CHCl_2$$

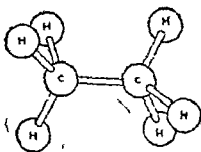
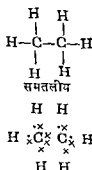
डाइक्लोरो एथेन

और इसी प्रकार अन्तिम उत्पाद $CCl_3\,CCl_3$, हेक्साक्लोरो एथेन बनता है।

(4) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन—मेथेन की भाँति, यदि एथेन व नाइट्रिक अम्ल की वाष्प को 475° सें० पर मकरी नलिका में प्रवाहित करते हैं, तो नाइट्रो-एथेन प्राप्त होती है।

$$C_2H_6 + OHNO_2 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + H_2O$$

नाइट्रोएथेन

उपयोग—एथेन कभी-कभी प्रशीतित्रों (Refrigerators) में काम आती है।

एथेन का संरचना सूत्र—एथेन को मेथेन की भाँति किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है—

चित्र 6·4. बॉल व स्टिक मॉडल

इलेक्ट्रॉनिक सूत्र

प्रोपेन (Propane), C_3H_8

पेट्रोलियम वाले प्रदेश मे, प्रोपेन प्राकृतिक गैस मे होती है। यह वुर्ट्स अभिक्रिया से तैयार की जाती है।

$$CH_3Br + 2Na + BrCH_2CH_3 \longrightarrow \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_3} + 2NaBr$$

प्रोपेन रंगहीन गैस है। अनेक गुणो मे यह मेथेन व एथेन के समान है। एथेन और मेथेन के समान यह भी क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया करती है।

प्रोपेन मे दोनो मेथिल वर्ग के अन्तस्थ हाइड्रोजन सरचना मे समान हैं लेकिन मध्यस्थ कार्बन परमाणु के H-परमाणु मेथिल वर्ग के हाइड्रोजन परमाणुओं से सरचना मे भिन्न हैं। अतः, प्रोपेन के क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण से दो प्रकार के उत्पाद बनते हैं।

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Br_2} HBr + \underset{\text{नॉर्मल प्रोपिल ब्रोमाइड (सरल श्रृंखला)}}{CH_3CH_2CH_2Br}$$

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Br_2} HBr + \underset{\text{आइसो-प्रोपिल ब्रोमाइड (शाखित श्रृंखला)}}{CH_3CH(Br)CH_3}$$

प्रोपेन का ताप-अपघटन निम्न प्रकार होता है

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{धातु ऑक्साइड}]{400^\circ-600^\circ} H_2 + \underset{\text{प्रोपिलीन}}{C_3H_6}$$

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{धातु ऑक्साइड}]{400^\circ-600^\circ} CH_4 + \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4}$$

ब्यूटेन (Butane), C_4H_{10}

ब्यूटेन के प्रकरण मे, चार कार्बन परमाणुओ के निकाय (system) में सिद्धान्तानुसार दो रचनाएँ सम्भव हैं।

$$\underset{\text{नॉर्मल ब्यूटेन (सरल श्रृंखला)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \quad \text{और} \quad \underset{\text{आइसो ब्यूटेन (शाखित श्रृंखला)}}{CH_3-\underset{|\atop CH_3}{CH}-CH_3}$$

नॉर्मल ब्रोमोप्रोपेन, ब्रोमोमेथेन और सोडियम के शुष्क ईथरीय विलयन में वुर्ट्स अभिक्रिया से नॉर्मल ब्यूटेन तैयार की जाती है।

$$CH_3-CH_2-CH_2-Br+2Na+Br-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3+2NaBr$$

n ब्यूटेन

लेकिन इसी अभिक्रिया मे आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड एव मेथिल ब्रोमाइड काम में लें, तो आइसो ब्यूटेन तैयार होती है।

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3+2Na+BrCH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_3+2NaBr$$

आइसो ब्यूटेन

सममित (Symmetrical) ऐल्केन्स जैसे R—R के सश्लेषण के लिए वुर्ट्स अभिक्रिया अति उत्तम है, जबकि असममित ऐल्केन्स जैसे R—R′ (जहाँ R व R′ भिन्न ऐल्किल मूलक हैं) की इस विधि से सश्लेषण करने पर प्राप्ति बहुत कम होती है।

दोनो ब्यूटेन मे हैलोजेनो (Cl_2 या Br_2) की प्रतिस्थापन अभिक्रिया अन्य हाइड्रोकार्बनों (मेथेन, एथेन व प्रोपेन) के समान ही होती है।

नॉर्मल ब्यूटेन का ताप-अपघटन इस प्रकार होता है

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \begin{cases} H_2+C_4H_8 & \text{ब्यूटिलीन} \\ CH_4+C_3H_6 & \text{प्रोपिलीन} \\ C_2H_6+C_2H_4 & \text{एथिलीन} \end{cases}$$

पेन्टेन (Pentane), C_5H_{12}

तीन समावयवी पेन्टेन होती हैं, जो अन्य ऐल्केन्स की भाँति प्राकृतिक गैस मे पाई जाती हैं। इनके बनाने की सामान्य विधियाँ वही हैं जो अन्य ऐल्केन्स के बनाने में प्रयुक्त होती है। उदाहरणार्थ,

(i) $$CH_3(CH_2)_4COONa+NaOH \xrightarrow{\text{सोडा लाइम}} CH_3(CH_2)_3CH_3+Na_2CO_3$$

सोडियम हेक्सेनोएट → n-पेन्टेन

(ii) $$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-I+2Na+ICH_2CH_3 \xrightarrow{-2NaI} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

आइसोप्रोपिल आयोडाइड → आइसोपेन्टेन

इस अभिक्रिया में n ब्यूटेन तथा 2,3-डाइमेथिल ब्यूटेन भी उप-उत्पाद के रूप मे प्राप्त होते हैं।

$$\text{(iii)}\quad CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-I \xrightarrow[\text{ईथर}]{Mg} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-MgI \xrightarrow{CH_3I} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

तृतीयक ब्यूटिल आयोडाइड — तृतीयक ब्यूटिल मैग्नीशियम आयोडाइड — नियो पेन्टेन

पेन्टेनें अन्य ऐल्केनो की भांति ही सामान्य रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शाती हैं। ऐल्केनो एव अन्य हाइड्रोकार्बनो के अन्तर परिवर्तन – इसके लिए पुस्तक के अन्त मे परिशेषिका IV देखो।

पुनरावर्त्तन

ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधियां—

अभिकारक	अभिक्रिया / परिस्थिति	उत्पाद
RCOONa सोडियम एल्केनोएट	सोडा लाइम के साथ आसवन	R—H एल्केन
C_nH_{2n} एल्कीन	अपचयन, Ni	R—H एल्केन
C_nH_{2n-2} ऐल्काइन	अपचयन, Ni	R—H एल्केन
RMgX ग्रीन्यार अभिकमक	जल के साथ गर्म करने पर निजल ईथर	R—H एल्केन
RX एल्किल हैलाइड	$LiAlH_4$ Zn Cu युग्म	R—H एल्केन
RX	Al—Hg या H_2 Ni की उपस्थिति में अपचयन	R—H एल्केन
ROH ऐल्केनाल	लाल P+HI	R—H एल्केन
RCOONa	कोल्बे अभिक्रिया	R—R एल्केन
RX	वुर्ट्स अभिक्रिया	R—R एल्केन

ऐल्केन्स के सामान्य रासायनिक गुण—

$R—H \longrightarrow$

- $\longrightarrow$ अम्ल, क्षार और ऑक्सीकारकों के प्रति स्थायी
- दहन करने पर $\longrightarrow CO_2 + H_2O$
- आक्सीकरण, क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण, सूर्य के हल्के प्रकाश में $\longrightarrow RCl, RBr$ आदि
- वाष्प अवस्था मे नाइट्रेशन 500° सें० $\longrightarrow RNO_2 + H_2O$
- सल्फोनीकरण $\longrightarrow RSO_2OH + H_2O$ (निम्न अशाखित शृंखला वाले ऐल्केन्स में नहीं)
- क्लोरोसल्फोनीकरण $SO_2 + Cl_2$ $\longrightarrow RSO_2Cl + HCl$
- ताप अपघटन $\longrightarrow$ छोटे-छोटे अणु वाले हाइड्रोकार्बन्स
- विहाइड्रोजनीकरण $\longrightarrow$ ऐल्कीन्स

प्रश्न

1. प्रयोगशाला मे मेथेन कैसे बनाई जाती है ? इसके मुख्य गुण क्या-क्या हैं ? "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है" इस कथन की व्याख्या करो।

2. "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है, जिसके चारो हाइड्रोजन परमाणु समान हैं" इस कथन का स्पष्टीकरण करो।

3. एथेन के बनाने की विधियो का वर्णन करो। एथेन से C_2H_2 व C_2H_4 कैसे प्राप्त करोगे व तीनो हाइड्रोकार्बनो के गुणो की तुलना करो।

4. संक्षिप्त टिप्पणी लिखो (किन्ही तीन पर) :—

(अ) वुर्ट्स अभिक्रिया (ब) कोल्बे की अभिक्रिया

(स) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जिनमें मुक्त मूलक भाग लेते हैं।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1973)

(द) ताप-अपघटन (इ) समावयवीकरण।

5. ऐलिफैटिक सतृप्त हाइड्रोकार्बनो के बनाने की कोई सी तीन विधियो का वर्णन करो, एवं उनके रासायनिक गुण लिखो।

6. क्या होता है जबकि—

(अ) सोडियम ऐसीटेट सोडा लाइम के साथ गर्म किया जाता है ?

(ब) सोडियम ऐसीटेट के संतृप्त विलयन का वैद्युत् अपघटन किया जाता है ?

(स) एथिल ब्रोमाइड की एथिल ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में यशद-ताम्र युग्म से अभिक्रिया कराई जाती है ?

(द) जल ऐलुमिनियम कार्बाइड से क्रिया करता है ?

7. (अ) पेन्टेन, C_5H_{12} के तीन समावयवी A, B और C का 300° सें० पर क्लोरीनीकरण किया जाता है। यौगिक A तीन विभिन्न मोनोक्लोरो पेन्टेन्स, यौगिक B एक मोनोक्लोरो पेन्टेन और यौगिक C चार मोनोक्लोरो पेन्टेन्स बनाता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओं को समीकरणों की सहायता से समझाइए।

(ब) उपर्युक्त अभिक्रिया आयनिक क्रियाविधि द्वारा होती है या मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा ?

[उत्तर : (अ) A नॉर्मल पेन्टेन, B निओ-पेन्टेन और C आइसो पेन्टेन]

8. ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की मुक्त मूलक क्रियाविधि समझाइए। यदि मेथेन का हैलोजेनीकरण निम्न समीकरण द्वारा होता हो—

$$H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H + X_2 \longrightarrow H-\underset{H}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-X + HX$$

जहाँ X=F, Cl, Br और I;

तो उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं की ΔH (पूर्ण ऊष्मा का अन्तर) निकालो और बताओ कि उनमे से कौन-कौन सी अभिक्रियाएँ सम्भव होंगी और कौन सी नहीं।

[संकेत—उपरोक्त समीकरण में C—H व X—X बन्ध टूटते हैं और C—X व H—X बन्ध बनते हैं। बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से टूटने वाले बन्धों और नये बनने वाले बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं का अलग-अलग जोड़ निकालो। यदि दूसरे का मान पहले से कम हो तो अभिक्रिया सम्भव नहीं होगी। यदि दूसरे का मान पहले से अधिक आवे तो अभिक्रिया सम्भव होगी। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि दोनों में काफी अधिक अन्तर आता है तो क्रिया विस्फोट होने के कारण नहीं होगी। यदि अन्तर बहुत ही कम आवे तो वह सीमावर्ती उदाहरण होगा। फ्लोरीनीकरण, क्लोरीनीकरण, ब्रोमीनीकरण और आयोडीनीकरण के ΔH के मान क्रमश. —115·3, —27·5, —10·7 व +12·4 कि० कैलोरी प्रति मोल आते हैं। अतः क्लोरीनीकरण व ब्रोमीनीकरण तो सम्भव होंगे। फ्लोरीनीकरण की

अभिक्रिया विस्फोटक होने के कारण सम्भव नही होगी जबकि आयोडीनीकरण बिल्कुल भी सम्भव नही होगा ।]

9. (अ) उन समावयवी ऐल्केनो के सरचना सूत्र लिखिए जिनका अणुसूत्र (i) C_4H_{10} तथा (ii) C_5H_{12} है । उनके आई.यू.पी ए.सी. पद्धति के अनुसार नाम भी लिखो ।

(ब) उन ऐल्केनो के नाम लिखो जो मेथिल आयोडाइड तथा ऐथिल आयोडाइड के मिश्रण को शुष्क ईथर की उपस्थिति में सोडियम धातु के साथ गरम करने पर बनते हैं। ऐल्केनो के बनने की क्रिया को रासायनिक समीकरणो की सहायता से समझाइए ।

10. निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओं को पूर्ण व सतुलित कीजिए ।

(i) हेक्सेन $+ O_2 \xrightarrow{\Delta}$

(ii) 2-ब्रोमो प्रोपेन + सोडियम →

(iii) $CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{500° \text{ सें.}}$

(iv) आइसोब्यूटिल ब्रोमाइड $+ Zn + HCl \longrightarrow$

(v) नियोपेन्टिल क्लोराइड + हाइड्रोजन $\xrightarrow{Pt}$

(vi) एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड $\xrightarrow{H_2O}$

उत्तर—

(i) $2C_6H_{14} + 19O_2 \xrightarrow{\Delta} 12CO_2 + 14H_2O$

(ii) $2(CH_3)_2CHBr + 2Na \rightarrow (CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2 + 2NaBr$

(iii) $CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{500° \text{ सें.}} CH_3NO_2 + H_2O$

(iv) $(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[Zn+HCl]{2H} (CH_3)_3CH$

(v) $(CH_3)_3CCH_2Cl \xrightarrow[Pt]{2H} (CH_3)_4C$

(vi) $C_2H_5MgI \xrightarrow{HOH} C_2H_6 + Mg\begin{smallmatrix} I \\ OH \end{smallmatrix}$

7

ऐल्कीन्स /

(Alkenes)

ऐल्कीन्स असंतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमे एक C=C बन्ध होता है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है। C=C बन्ध के कार्बन परमाणु sp^2 सकरित होते हैं और अणु समतलीय होता है। द्विबन्ध (बन्ध लम्बाई 1·34 Å) मे एक σ और एक π बन्ध होता है। द्विबन्ध की बन्धन ऊर्जा 142 कि० कैलोरी प्रति मोल होती है जो कि एकल बन्ध की बन्धन ऊर्जा (80 कि० कैलोरी प्रति मोल) के दुगने से कम होती है। इससे यह आभास होता है कि π बन्ध σ बन्ध से दुर्बल होता है। π बन्ध मे इलेक्ट्रॉन अदृढ होने के कारण क्रियाशील होते हैं और ऐल्कीन्स को नाभिक-स्नेही बना देते हैं। इसी कारण इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक ऐल्कीनो के π बन्ध पर सहज ही आक्रमण करते हैं।

ऐल्कीन्स को ओलिफिन्स भी कहते हैं क्योंकि ये क्लोरीन व ब्रोमीन के साथ द्रव (oily liquid) बनाते हैं।

नामकरण एवं समावयवता—आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन का 'एन', 'ईन' से प्रतिस्थापित करते है। इस प्रकार प्राप्त श्रेणी 'ऐल्कीन (Alkene) श्रेणी' कहलाती है।

इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य समावयवता प्रदर्शित नहीं करते। श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों की सरचना, रूढ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम एवं क्वथनाक सारणी 7·1 मे दिए गए हैं।

सारणी 7 1. कुछ ऐल्कीनों के रूढ़ नाम, आई॰यू॰पी॰ए॰सी॰ नाम एवं उनके क्वथनांक

ऐल्केन या पैराफिन	ऐल्कीन या ओलिफिन		
	रूढ़ नाम	आई यू पी ए सी. नाम	क्वथनांक °सें॰
मेथेन (CH_4)	मेथेलीन (CH_2)	मेथीन (अस्थायी)	—
एथेन (C_2H_6)	एथिलीन (C_2H_4)	एथीन या एथिलीन	−103·7
प्रोपेन (C_3H_8)	प्रोपिलीन (C_3H_6)	प्रोपीन	−47·7
ब्यूटेन (C_4H_{10})	α ब्यूटिलीन ($CH_3CH_2CH{=}CH_2$)	1 ब्यूटीन	−6·5
	β-ब्यूटिलीन (समपक्ष) $\begin{pmatrix} CH_3-C-H \\ \Vert \\ CH_3-C-H \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (समपक्ष)	+3·7
	β ब्यूटिलीन (विपक्ष) $\begin{pmatrix} CH_3-C-H \\ \Vert \\ H-C-CH_3 \end{pmatrix}$	2-ब्यूटीन (विपक्ष)	+0·9
	आइसो-ब्यूटिलीन $\begin{pmatrix} CH_3-C{=}CH_2 \\ \vert \\ CH_3 \end{pmatrix}$	2-मेथिल प्रोपीन	−6 9

किसी समय द्विबन्ध की उपस्थिति ग्रीक शब्द डेल्टा (Δ) से सूचित की जाती थी एवं द्विबन्ध की स्थिति मूलांक संख्या (Super script number) से।

जैसे, $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$ को Δ 2,3-ब्यूटिलीन कहा जाता था।

ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl Radicals)—यदि ऐल्कीन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जावे तो अणु का शेष भाग ऐल्कीनिल मूलक कहलाता है। कुछ ऐल्कीनिल मूलकों को आगे सारणी 7·2 में दिखाया गया है।

सारणी 7 2. कुछ ऐल्कीनिल मूलको के नाम व सूत्र

ऐल्कीन का नाम व सूत्र	ऐल्कीनिल मूलक का नाम व सूत्र
एथीन, $CH_2{=}CH_2$	एथीलिन या वाइलिन, $CH_2{=}CH-$
प्रोपीन, $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$	(i) 2-प्रोपीनिल या ऐलिल, $-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H_2$ (ii) 1-मेथिल एथीनिल या आइसोप्रोपीनिल, $-\overset{2}{C}H_2{=}\overset{1}{C}(CH_3)-$ (iii) 1-प्रोपीनिल, $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H-$ नोट—यह ध्यान देने योग्य बात है कि मूलक मे क्रमाक उस कार्बन परमाणु से आरम्भ करते हैं, जिसकी सयोजकता मुक्त होती है ।

हम यहा पहले ऐल्कीन्स के बनने की सामान्य विधियो एव गुणो का वर्णन करेंगे, इसके बाद व्यक्तिगत सदस्यो के बारे मे बतायेगे ।

ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—ये निम्न सामान्य विधियो द्वारा बनाई जाती हैं :—

(1) ऐल्कोहॉलो के निर्जलीकरण द्वारा—जब किसी ऐल्कोहॉल को सान्द्र H_2SO_4, P_2O_5, सान्द्र फॉस्फोरिक अम्ल, HPO_3, निर्जल $ZnCl_2$ आदि से क्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन बनती है; जैसे—

$$R-\underset{|}{\overset{}{C}}H(H)-CH_2(OH) \xrightarrow[\text{सान्द्र } H_2SO_4]{-H_2O} R-CH{=}CH_2 \text{ (ऐल्कीन)}$$

तृतीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में और द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण प्राथमिक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा में सुगमता से होता है।

(2) ऐल्किल हैलाइड्स के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स की ऐल्कोहॉली KOH के साथ क्रिया करते हैं तो ऐल्कीन्स बनते हैं।

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{X}{C}}-H+KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)} \rightarrow \underset{\text{ऐल्कीन}}{R-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-H}+KX+H_2O$$

(3) मूलाभ या जेम डाइहैलाइड के विहैलोजेनीकरण द्वारा—जब डाइ-हैलाइड्स की ज़िंक से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्कीन्स बनते हैं।

$$\underset{\text{मूलाभ डाइहैलाइड}}{-\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{H}{C}}-} + Zn \longrightarrow \underset{\text{ऐल्कीन}}{-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-} + ZnX_2$$

$$\underset{\substack{\text{एथिलीडीन ब्रोमाइड} \\ \text{(जेम डाइहैलाइड)}}}{CH_3-CH\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}} + 2Zn + \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}CH-CH_3 \xrightarrow{-ZnBr_2} \underset{\text{2-ब्यूटीन}}{CH_3-CH=CH-CH_3}$$

(4) ऐल्काइन्स के आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा—ऐल्काइन्स के निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्कीन्स बनते हैं—

$$\underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-H}+H_2 \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{Ni} \underset{\text{ऐल्कीन}}{R-CH=CH_2}$$

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv C-H}+H_2 \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{Ni} \underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2}$$

(5) एस्टरों के ताप-अपघटन से—जब वसीय अम्लों के एस्टरों को उच्च ताप (400-600°) तक गर्म किया जाता है तो तदनुरूपी ऐल्कीन अच्छी मात्रा में प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया में ऐसिड के एक अणु का विलोपन हो जाता है।

(i) *हैलोजेनों से योग* – ऐल्कीन्स हैलोजेन (Cl, Br, I) से सयोग कर इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाविधि द्वारा योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रियाविधि के लिए इसी अध्याय मे आगे देखो।

$$>C=C< \; + X-X \longrightarrow >\underset{X}{\underset{|}{C}}-\underset{X}{\underset{|}{C}}<$$

जहाँ X एक हैलोजेन है।

ऐल्कीन्स पर हैलोजेनों (X) के योग की सामान्यत: स्वीकृत क्रिया-विधि में निम्नलिखित दो पद होते हैं—

(अ) $$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}- + :\ddot{X}:\ddot{X}: \rightarrow -\overset{|}{\underset{:\ddot{X}:}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}- + :\ddot{X}:^-$$

कार्बोनियम आयन

(ब) $$-\overset{|}{\underset{:X}{C}}-\overset{|}{\underset{+}{C}}- + :\dot{X}:^- \rightarrow -\overset{|}{\underset{X:}{C}}-\overset{|}{\underset{:X:}{C}}-$$

यह सही है कि हैलोजेन अणु अध्रुवीय होता है। लेकिन जब वह किसी *पड़ोसी C=C बन्ध के शक्तिशाली वैद्युत क्षेत्र* के प्रभाव में आता है, तो उसमे निम्न प्रकार ध्रुवण पैदा हो जाता है—

$$>C=C< \qquad \underset{\text{इलेक्ट्रोफिल}}{X^{\delta+}}-\underset{\text{न्यूक्लिओफिल}}{X^{\delta-}}$$

इस ध्रुवित अणु का अधिक विद्युत धनी हैलोजेन ऐल्कीन पर क्रिया कर कार्बोनियम आयन बनाता है (पद अ)। ऐसा करने मे विद्युत ऋणी हैलाइड आयन बच रहता है, जो अन्त मे कार्बोनियम आयन से सयोग कर एक योगात्मक यौगिक, डाइहैलाइड बनाता है (पद ब)।

एथिलीन और ब्रोमीन के सयोग की क्रियाविधि नीचे दी गई है :

(i) $Br^- - Br^+ + H_2C=CH_2 \rightarrow Br^- - Br^+ + H_2C^- - C^+H_2$
$\longrightarrow Br^- + Br-CH_2-C^+H_2$

(ii) $Br-CH_2-C^+H_2 + Br^- \rightarrow Br-CH_2-CH_2-Br$

(*iii*) आयोडीनीकरण और फ्लुओरीनीकरण (Iodination and Fluorination)—आयोडीन के साथ मेथेन की क्रिया एक उत्क्रमणीय क्रिया होती है।

$$CH_4+I_2 \rightleftharpoons CH_3I+HI$$

लेकिन ऑक्सीकारक पदार्थ जैसे HIO_3, HNO_3 आदि पदार्थों की उपस्थिति मे बना हुआ HI, इन पदार्थों से I_2 मे ऑक्सीकृत हो जाता है और इस प्रकार क्रिया दाई ओर ही चलती है। सीधा आयोडीनीकरण सम्भव नही होता है।

$$5HI+HIO_3=3I_2+3H_2O$$

सीधो फ्लुओरीनीकरण की क्रिया विस्फोटक होने के कारण प्राय: सम्भव नही होती है। हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि के लिए पृष्ठ 88 देखे।

(5) ताप अपघटन (Pyrolysis)—ऑक्सीजन की अनुपस्थिति मे 1000° सें० तक गर्म किए जाने पर यह C व H मे अपघटित हो जाती है।

$$CH_4 \xrightarrow{1000°\ सें०} C+2H_2$$

धात्विक ऑक्साइड जैसे क्रोमियम ऑक्साइड, वेनेडियम ऑक्साइड आदि उत्प्रेरक की उपस्थिति मे ताप अपघटन 400°–600° सें० ताप पर ही कराया जा सकता है। इस ताप पर क्रिया तीव्र गति से होती है।

(6) वाष्प अवस्था मे नाइट्रेशन (Vapour phase nitration)—जब मेथेन व नाइट्रिक अम्ल के मिश्रण को एक वायुमण्डल दाब और 475° सें० पर एक तंग नलिका मे प्रवाहित करते हैं तो नाइट्रोमेथेन प्राप्त होता है।

$$CH_3 \cdot H + OH \cdot NO_2 \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोमेथेन}}{CH_3NO_2} + H_2O$$

नाइट्रोपैराफिन्स अपनी अज्वलनशीलता के कारण, प्लास्टिक और रबड के विलायक के रूप मे बहुतायत से प्रयोग किए जाते हैं —

मेथेन का सरचना सूत्र (Structural Formulae)—मेथेन को निम्न मे से किसी भी एक सरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है :—

चित्र 6·3. बॉल व स्टिक मॉडल

चित्र 6.4 चतुष्फलकीय मॉडल

उपयोग – इसके निम्नांकित उपयोग हैं —

(1) यह 'कार्बन ब्लैक' बनाने में काम आती है जो कि छापने की स्याही, पेन्ट्स एवं रबड टायरों के निर्माण में काम आती है।

कार्बन ब्लैक मेथेन के 1000° सें० पर तापीय अपघटन से प्राप्त होता है। कार्बन की अत्यन्त महीन चूर्णित अवस्था को कार्बन ब्लैक कहते हैं।

$$CH_4 \xrightarrow{1000^\circ \text{ सें०}} C + 2H_2$$

(2) Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति में 800° सें० पर जलवाष्प की क्रिया से हाइड्रोजन के निर्माण में काम आती है।

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{800^\circ \text{ सें०}} CO + 3H_2$$

(3) मेथिल ऐल्कोहॉल तथा फामऐल्डिहाइड के निर्माण में (नियन्त्रित दशा में आंशिक उपचयन से) यह काम में आती है।

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{2CH_3OH}$$

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{फामएल्डिहाइड}}{HCHO}$$

(4) यह मेथिल क्लोराइड तथा मेथिलीन क्लोराइड बनाने में काम आती है जो प्रशीतन (refrigeration) के काम आती हैं।

एथेन (Ethane), C_2H_6

प्राप्ति स्थान (Occurrence)—पेट्रोलियम वाले प्रदेशों में निकलने वाली प्राकृतिक गैस में यह मेथन के साथ पाई जाती है। अल्पमात्रा में यह कोयल की गैस

एव भजित पेट्रोलियम (*Cracked Petroleum*) मे भी पाई जाती है। एथेन भी एक सतृप्त हाइड्रोकार्बन (पैराफिन) है।

बनाने की विधियाँ—यह निम्नाकित अभिक्रियाओ से प्राप्त की जाती है :

(1) **सोडियम प्रोपियोनेट से**—जब निर्जल सोडियम प्रोपियोनेट एव सोडा लाइम के मिश्रण को गर्म करते हैं तो एथेन बनती है।

$$CH_3CH_2COONa+NaOH(CaO) \longrightarrow CH_3-CH_3+Na_2CO_3$$

यह अभिक्रिया सैद्धान्तिक रुचि मात्र की है।

(2) **वुर्ट्स अभिक्रिया** (Wurtz—एक फ्रांसीसी रसायनज्ञ)

$$CH_3\ I+2Na+I\ CH_3 \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3\ CH_3+2NaI$$

(3) **कोल्बे सश्लेषण** (Kolbe—एक जर्मन रसायनज्ञ)

$$CH_3COOK \longrightarrow CH_3COO^- + K^+$$

$$CH_3COO^- - e \longrightarrow CH_3COO \quad \text{(ऐनोड पर)}$$

$$2CH_3COO \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2 \quad \text{(ऐनोड पर)}$$

$$K^+ + e \longrightarrow K \quad \text{(कैथोड पर)}$$

$$2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2 \quad \text{(कैथोड पर)}$$

(4) **एथिल हैलाइडों के अपचयन से**—यशद ताम्र युग्म से यदि एथिल आयोडाइड के ऐल्कोहॉली विलयन का अपचयन करें तो एथेन प्राप्त होती है।

$$CH_3\ CH_2\ I + 2H \longrightarrow CH_3\ CH_3 + HI$$

(5) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से**—एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीन्यार अभिकर्मक) पर जल की अभिक्रिया से एथेन बनती है।

$$Mg\langle^{C_2H_5}_{I} + H_2O \longrightarrow Mg\langle^{OH}_{I} + C_2H_6$$

(6) **एथिलीन से**—अधिक ताप पर Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति मे एथिलीन के हाइड्राजनीकरण से एथेन बनती है।

$$CH_2=CH_2+H_2 \xrightarrow{[Ni]} \underset{\text{एथेन}}{CH_3\ CH_3}$$

गुण—भौतिक एव रासायनिक, दोनो गुणो मे यह मेथेन से निकट-समानता दिखाती है।

भौतिक—यह रगहीन, गधहीन गैस है। जल मे अल्प विलेय है, लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल म सुगमता से विलेय है।

रासायनिक—(1) स्थायित्व—यह अत्यन्त स्थायी गैस है। सान्द्र अम्ल, क्षार एवं प्रबल ऑक्सीकारक अभिकर्मकों से क्रिया नहीं करती है।

(2) अपचयन—वायु अथवा ऑक्सीजन में यह सूक्ष्म ज्योति युक्त ज्वाला से जलती है व CO_2 और H_2O बनाती है।

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

(3) एथेन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—मेथेन की तरह एथेन Cl_2 व Br_2 के साथ प्रतिस्थापनिक उत्पाद बनाती है लेकिन आयोडीन के साथ नहीं।

$$CH_3\,CH_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{मोनोक्लोरो एथेन या एथिल क्लोराइड}}{CH_3\,CH_2Cl}$$

$$CH_3\,CH_2\,Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{डाइक्लोरो एथन}}{CH_3\,CHCl_2}$$

और इसी प्रकार अन्तिम उत्पाद $CCl_3\,CCl_3$, हेक्साक्लोरो एथेन बनता है।

(4) वाष्प अवस्था में नाइट्रेशन—मेथेन की भाँति, यदि एथेन व नाइट्रिक अम्ल की वाष्प को 475° सें० पर सकरी नलिका में प्रवाहित करते हैं, तो नाइट्रो एथेन प्राप्त होती है।

$$C_2H_6 + OHNO_2 \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोएथेन}}{C_2H_5NO_2} + H_2O$$

उपयोग—एथेन कभी-कभी प्रशीतित्रों (Refrigerators) में काम आती है।

एथेन का संरचना सूत्र—एथेन को मेथेन की भाँति किसी भी एक संरचना सूत्र द्वारा निरूपित किया जा सकता है—

```
    H  H
    |  |
  H—C—C—H
    |  |
    H  H
```
समतलीय

```
    H  H
    ×  ×
 H ×C× C× H
    ×  ×
    H  H
```

प्रोपेन (Propane), C_3H_8

पेट्रोलियम वाले प्रदेश में, प्रोपेन प्राकृतिक गैस में होती है। यह वुर्ट्स अभिक्रिया से तैयार की जाती है।

$$CH_3Br + 2Na + BrCH_2CH_3 \longrightarrow \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_3} + 2NaBr$$

प्रोपेन रंगहीन गैस है। अनेक गुणों में यह मेथेन व एथेन के समान है। एथेन और मेथेन के समान यह भी क्लोरीन या ब्रोमीन के साथ प्रतिस्थापन अभिक्रिया करती है।

प्रोपेन में दोनों मेथिल वर्ग के अन्तस्थ हाइड्रोजन सरचना में समान हैं लेकिन मध्यस्थ कार्बन परमाणु के H-परमाणु मेथिल वर्ग के हाइड्रोजन परमाणुओं से सरचना में भिन्न हैं। अतः, प्रोपेन के क्लोरीनीकरण या ब्रोमीनीकरण से दो प्रकार के उत्पाद बनते हैं।

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Br_2} HBr + \underset{\text{नॉर्मल प्रोपिल ब्रोमाइड (सरल शृंखला)}}{CH_3CH_2CH_2Br}$$

$$\underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3-CH_2-CH_3} \xrightarrow{Br_2} HBr + \underset{\text{आइसो-प्रोपिल ब्रोमाइड (शाखित शृंखला)}}{CH_3CH(Br)CH_3}$$

प्रोपेन का ताप-अपघटन निम्न प्रकार होता है :

$$CH_3-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{धातु ऑक्साइड}]{400°-600°} H_2 + \underset{\text{प्रोपिलीन}}{C_3H_6}$$

$$ \longrightarrow CH_4 + \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4}$$

ब्यूटेन (Butane), C_4H_{10}

ब्यूटेन के प्रकरण में, चार कार्बन परमाणुओं के निकाय (system) में सिद्धान्तानुसार दो रचनाएँ सम्भव हैं।

$$\underset{\text{नॉर्मल ब्यूटेन (सरल शृंखला)}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \quad \text{और} \quad \underset{\text{आइसो ब्यूटेन (शाखित शृंखला)}}{CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3}$$

नॉर्मल ब्रोमोप्रोपेन, ब्रोमोमेथेन और सोडियम के शुष्क ईथरीय विलयन मे वुर्ट्स अभिक्रिया से नॉर्मल ब्यूटेन तैयार की जाती है।

$$CH_3-CH_2-CH_2-Br+2Na+Br-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3+2NaBr$$

n ब्यूटेन

लेकिन इसी अभिक्रिया मे आइसोप्रोपिल ब्रोमाइड एव मेथिल ब्रोमाइड काम मे लें, तो आइसो ब्यूटेन तैयार होती है।

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3+2Na+Br\,CH_3 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}CH_3+2NaBr$$

आइसो ब्यूटेन

सममित (Symmetrical) ऐल्केन्स जैसे $R-R$ के सश्लेषण के लिए वुर्ट्स अभिक्रिया अति उत्तम है, जबकि असममित ऐल्केन्स जैसे $R-R'$ (जहाँ R व R' भिन्न ऐल्किल मूलक हैं) की इस विधि से सश्लेषण करने पर प्राप्ति बहुत कम होती है।

दोनो ब्यूटेन मे हैलोजेनो (Cl_2 या Br_2) की प्रतिस्थापन अभिक्रिया अन्य हाइड्रोकार्बनों (मेथेन, एथेन व प्रोपेन) के समान ही होती है।

नॉर्मल ब्यूटेन का ताप-अपघटन इस प्रकार हाता है

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow \begin{cases} H_2+C_4H_8 & \text{ब्यूटिलीन} \\ CH_4+C_3H_6 & \text{प्रोपिलीन} \\ C_2H_6+C_2H_4 & \text{एथिलीन} \end{cases}$$

पेन्टेन (Pentane), C_5H_{12}

तीन समावयवी पेन्टेन होती हैं, जो अन्य ऐल्केन्स की भांति प्राकृतिक गैस मे पाई जाती हैं। इनके बनाने की सामान्य विधियाँ वही हैं जो अन्य ऐल्केन्स के बनाने मे प्रयुक्त होती हैं। उदाहरणार्थ,

(i) $CH_3(CH_2)_4COONa+NaOH \xrightarrow{\text{सोडा लाइम}} CH_3(CH_2)_3CH_3+Na_2CO_3$

सोडियम हेक्सेनोएट — *n*-पेन्टेन

(ii) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-I+2Na+ICH_2CH_3 \xrightarrow{-2NaI} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

आइसोप्रोपिल आयोडाइड — आइसोपेन्टेन

इस अभिक्रिया मे *n*-ब्यूटेन तथा 2,3-डाइमेथिल ब्यूटेन भी उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होते हैं।

$$\text{(iii)}\quad CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-I \xrightarrow[\text{ईथर}]{Mg} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-MgI \xrightarrow{CH_3I} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

तृतीयक ब्यूटिल आयोडाइड — तृतीयक ब्यूटिल मैग्नीशियम आयोडाइड — नियो पेन्टेन

पेन्टेनें अन्य ऐल्केनों की भाँति ही सामान्य रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शाती हैं।

ऐल्केनो एव अन्य हाइड्रोकार्बनो के अन्तर-परिवर्तन – इसके लिए पुस्तक के अन्त मे परिशेषिका IV देखो।

पुनरावर्त्तन

ऐल्केन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—

अभिकारक	अभिक्रिया / अभिकर्मक	उत्पाद
RCOONa (सोडियम ऐल्केनोऐट)	सोडा लाइम के साथ आसवन	R–H (एल्केन)
C_nH_{2n} (एल्कीन)	अपचयन, Ni	R–H (एल्केन)
C_nH_{2n-2} (ऐल्काइन्स)	अपचयन, Ni	R–H (एल्केन)
RMgX (ग्रीन्यार अभिकर्मक)	जल के साथ गर्म करने पर	R–H (एल्केन)
RX (ऐल्किल हैलाइड)	निर्जल ईथर	R–H (एल्केन)
RX	$LiAlH_4$, Zn Cu युग्म	R–H (एल्केन)
RX	Al–Hg या H_2 Ni की उपस्थिति में अपचयन	R–H (एल्केन)
ROH (ऐल्केनाल)	लाल P+HI	R–H (एल्केन)
RCOONa	कोल्बे अभिक्रिया	R–R (एल्केन)
RX	वुर्ट्स अभिक्रिया	R–R (एल्केन)

ऐल्केन्स के सामान्य रासायनिक गुण—

प्रश्न

1. प्रयोगशाला में मेथेन कैसे बनाई जाती है ? इसके मुख्य गुण क्या-क्या हैं ? "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है" इस कथन की व्याख्या करो।

2. "मेथेन एक सतृप्त यौगिक है, जिसके चारों हाइड्रोजन परमाणु समान हैं" इस कथन का स्पष्टीकरण करो।

3. एथेन के बनाने की विधियों का वर्णन करो। एथेन से C_2H_2 व C_2H_4 कैसे प्राप्त करोगे व तीनों हाइड्रोकार्बनों के गुणों की तुलना करो।

4. संक्षिप्त टिप्पणी लिखो (किन्हीं तीन पर) :—

(अ) वुर्ट्स अभिक्रिया (ब) कोल्बे की अभिक्रिया

(स) प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ जिनमें मुक्त मूलक भाग लेते हैं।

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973; राज० पी०एम०टी०, 1973)

(द) ताप-अपघटन (इ) समावयवीकरण।

5. ऐलिफैटिक सतृप्त हाइड्रोकार्बनों के बनाने की कोई सी तीन विधियों का वर्णन करो, एवं उनके रासायनिक गुण लिखो।

6. क्या होता है जबकि—

(अ) सोडियम ऐसीटेट सोडा लाइम के साथ गर्म किया जाता है ?

(ब) सोडियम ऐसीटेट के संतृप्त विलयन का वैद्युत् अपघटन किया जाता है ?

(स) एथिल ब्रोमाइड की एथिल ऐल्कोहॉल की उपस्थिति में यशद-ताम्र युग्म से अभिक्रिया कराई जाती है ?

(द) जल ऐलुमिनियम कार्बाइड से क्रिया करता है ?

7. (अ) पेन्टेन, C_5H_{12} के तीन समावयवी A, B और C का 300° सें० पर क्लोरीनीकरण किया जाता है। यौगिक A तीन विभिन्न मोनोक्लोरो पेन्टेन्स, यौगिक B एक मोनोक्लोरो पेन्टेन और यौगिक C चार मोनोक्लोरो पेन्टेन्स बनाता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओं को समीकरणों की सहायता से समझाइए।

(ब) उपर्युक्त अभिक्रिया आयनिक क्रियाविधि द्वारा होती है या मुक्त-मूलक क्रियाविधि द्वारा ?

[उत्तर : (अ) A नॉर्मल पेन्टेन, B निओ-पेन्टेन और C आइसो पेन्टेन]

8. ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण की मुक्त मूलक क्रियाविधि समझाइए। यदि मेथेन का हैलोजेनीकरण निम्न समीकरण द्वारा होता हो—

$$H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-H + X_2 \longrightarrow H-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}-X + HX$$

जहाँ X=F, Cl, Br और I;

तो उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं की ΔH (पूर्ण ऊष्मा का अन्तर) निकालो और बताओ कि उनमें से कौन-कौन सी अभिक्रियाएँ सम्भव होंगी और कौन सी नहीं।

[संकेत—उपरोक्त समीकरण में C—H व X—X बन्ध टूटते हैं और C—X व H—X बन्ध बनते हैं। बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से टूटने वाले बन्धों और नये बनने वाले बन्धों की बन्धन ऊर्जाओं का अलग-अलग जोड़ निकालो। यदि दूसरे का मान पहले से कम हो तो अभिक्रिया सम्भव नहीं होगी। यदि दूसरे का मान पहले से अधिक आवे तो अभिक्रिया सम्भव होगी। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि दोनों में काफी अधिक अन्तर आता है तो क्रिया विस्फोट होने के कारण नहीं होगी। यदि अन्तर बहुत ही कम आवे तो वह सीमावर्ती उदाहरण होगा। फ्लोरीनीकरण, क्लोरीनीकरण, ब्रोमीनीकरण और आयोडीनीकरण के ΔH के मान क्रमश: —115·3, —27·5, —10·7 व +12·4 कि० कैलोरी प्रति मोल आते हैं। अतः क्लोरीनीकरण व ब्रोमीनीकरण तो सम्भव होंगे। फ्लोरीनीकरण की

अभिक्रिया विस्फोटक होने के कारण सम्भव नही होगी जबकि आयोडीनीकरण बिल्कुल भी सम्भव नही होगा।]

9 (अ) उन समावयवी ऐल्केनो के सरचना सूत्र लिखिए जिनका अणुसूत्र (i) C_4H_{10} तथा (ii) C_5H_{12} है। उनके आई.यू पी ए सी. पद्धति के अनुसार नाम भी लिखो।

(ब) उन ऐल्केनो के नाम लिखो जो मेथिल आयोडाइड तथा ऐथिल आयोडाइड के मिश्रण को शुष्क ईथर की उपस्थिति मे सोडियम धातु के साथ गरम करने पर बनते हैं। ऐल्केनो के बनने की क्रिया को रासायनिक समीकरणो की सहायता से समझाइए।

10 निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रियाओ को पूर्ण व सतुलित कीजिए।

(i) हेक्सेन $+ O_2 \xrightarrow{\Delta}$

(ii) 2-ब्रोमो प्रोपेन + सोडियम →

(iii) $CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{500^\circ \text{ में}}$

(iv) आइसोब्यूटिल ब्रोमाइड $+ Zn + HCl \longrightarrow$

(v) नियोपेन्टिल क्लोराइड + हाइड्रोजन $\xrightarrow{Pt}$

(vi) एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड $\xrightarrow{H_2O}$

उत्तर—

(i) $2C_6H_{14} + 19O_2 \xrightarrow{\Delta} 12CO_2 + 14H_2O$

(ii) $2(CH_3)_2CHBr + 2Na \rightarrow (CH_3)_2CH—CH(CH_3)_2 + 2NaBr$

(iii) $CH_4 + HNO_3 \xrightarrow{500^\circ \text{ में}} CH_3NO_2 + H_2O$

(iv) $(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[Zn+HCl]{2H} (CH_3)_3CH$

(v) $(CH_3)_3CCH_2Cl \xrightarrow[Pt]{2H} (CH_3)_4C$

(vi) $C_2H_5MgI \xrightarrow{HOH} C_2H_6 + Mg\begin{smallmatrix} I \\ OH \end{smallmatrix}$

7

ऐल्कीन्स

(Alkenes)

ऐल्कीन्स असंतृप्त ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं जिनमे एक C=C बन्ध होता है। इनका सामान्य सूत्र C_nH_{2n} है। C=C बन्ध के कार्बन परमाणु sp^2 सकरित होते है और अणु समतलीय होता है। द्विबन्ध (बन्ध लम्बाई 1·34 Å) में एक σ और एक π बन्ध होता है। द्विबन्ध की बन्धन ऊर्जा 142 कि० कैलोरी प्रति मोल होती है जो कि एकल बन्ध की बन्धन ऊर्जा (80 कि० कैलोरी प्रति मोल) के दुगने से कम होती है। इससे यह आभास होता है कि π बन्ध σ बन्ध से दुर्बल होता है। π बन्ध में इलेक्ट्रॉन अदृढ़ होने के कारण क्रियाशील होते हैं और ऐल्कीन्स को नाभिक-स्नेही बना देते हैं। इसी कारण इलेक्ट्रॉन स्नेही अभिकर्मक ऐल्कीनो के π बन्ध पर सहज ही आक्रमण करते हैं।

ऐल्कीन्स को ओलिफिन्स भी कहते हैं क्योंकि ये क्लोरीन व ब्रोमीन के साथ द्रव (oily liquid) बनाते हैं।

नामकरण एवं समावयवता—आई.यू.पी.ए.सी. नाम पद्धति के अनुसार ऐल्केन का 'एन', 'ईन' से प्रतिस्थापित करते है। इस प्रकार प्राप्त श्रेणी 'ऐल्कीन (Alkene) श्रेणी' कहलाती है।

इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य समावयवता प्रदर्शित नहीं करते। श्रेणी के प्रथम चार सदस्यों की सरचना, रूढ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम एव क्वथनांक सारणी 7·1 मे दिए गए हैं।

सारणी 7 1. कुछ ऐल्कीनों के रूढ़ नाम, आई०यू०पी०ए०सी० नाम एव उनके क्वथनाक

ऐल्केन या पैराफिन	ऐल्कीन या ओलिफिन		
	रूढ नाम	आई यू पी ए सी. नाम	क्वथनाक °सें०
मेथेन (CH_4)	मेथिलीन (CH_2)	मेथीन (अस्थायी)	—
एथेन (C_2H_6)	एथिलीन (C_2H_4)	एथीन या एथिलीन	−103·7
प्रोपेन (C_3H_8)	प्रोपिलीन (C_3H_6)	प्रोपीन	−47·7
ब्यूटेन (C_4H_{10})	α-ब्यूटिलीन ($CH_3CH_2CH=CH_2$)	1-ब्यूटीन	−6·5
	β-ब्यूटिलीन (समपक्ष) (CH_3-C-H ‖ CH_3-C-H)	2-ब्यूटीन (समपक्ष)	+3 7
	β-ब्यूटिलीन (विपक्ष) (CH_3-C-H ‖ $H-C-CH_3$)	2-ब्यूटीन (विपक्ष)	+0·9
	आइसो-ब्यूटिलीन ($CH_3-C=CH_2$ | CH_3)	2-मेथिल प्रोपीन	−6· 9

किसी समय द्विबन्ध की उपस्थिति ग्रीक शब्द डेल्टा (Δ) से सूचित की जाती थी एव द्विबन्ध की स्थिति मूलाक सख्या (Super script number) से।

जैसे, $\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_3$ को Δ 2,3-ब्यूटिलीन कहा जाता था।

ऐल्कीनिल मूलक (Alkenyl Radicals)—यदि ऐल्कीन के अणु मे से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जावे तो अणु का शेष भाग ऐल्कीनिल मूलक कहलाता है। कुछ ऐल्कीनिल मूलको को आगे सारणी 7·2 मे दिखाया गया है।

सारणी 72. कुछ ऐल्कीनिल मूलकों के नाम व सूत्र

ऐल्कीन का नाम व सूत्र	ऐल्कीनिल मूलक का नाम व सूत्र
एथीन, $CH_2=CH_2$	एथीलिन या वाइलिन, $CH_2=CH-$
प्रोपीन, $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$	(*i*) 2-प्रोपीनिल या ऐलिल, $-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H_2$ (*ii*) 1-मेथिल एथीनिल या आइसोप्रोपीनिल, $-\overset{2}{C}H_2=\overset{1}{C}(CH_3)-$ (*iii*) 1-प्रोपीनिल, $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-$ **नोट**—यह ध्यान देने योग्य बात है कि मूलक मे क्रमांक उस कार्बन परमाणु से आरम्भ करते है, जिसकी संयोजकता मुक्त होती है।

हम यहा पहले ऐल्कीन्स के बनने की सामान्य विधियो एव गुणो का वर्णन करेगे, इसके बाद व्यक्तिगत सदस्यो के बारे मे बतायेगे।

ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियाँ—ये निम्न सामान्य विधियो द्वारा बनाई जाती हैं :—

(1) **ऐल्कोहॉलो के निर्जलीकरण द्वारा**—जब किसी ऐल्कोहॉल की सान्द्र H_2SO_4, P_2O_5, सान्द्र फॉस्फोरिक अम्ल, HPO_3, निर्जल $ZnCl_2$ आदि से क्रिया कराते हैं तो ऐल्कीन बनती है; जैसे—

$$R-\underset{\boxed{H}}{C}H-\underset{\boxed{OH}}{C}H_2 \xrightarrow[\text{सान्द्र } H_2SO_4]{-H_2O} \underset{\text{ऐल्कीन}}{R-CH=CH_2}$$

तृतीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण द्वितीयक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा मे और द्वितीयक ऐल्कोहॉल का निर्जलीकरण प्राथमिक ऐल्कोहॉल की अपेक्षा मे सुगमता से होता है।

(2) ऐल्किल हैलाइड्स के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब ऐल्किल हैलाइड्स की ऐल्कोहॉली KOH के साथ क्रिया करते हैं तो ऐल्कीन्स बनते हैं।

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{X}{C}}-H+KOH \text{ (ऐल्कोहाली)} \rightarrow R-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-H+KX+H_2O$$

ऐल्कीन

(3) मूलाभ या जेम डाइहैलाइड के विहैलोजेनीकरण द्वारा—जब डाइहैलाइड्स को जिंक से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्कीन्स बनते हैं।

$$-\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{H}{C}}- +Zn \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}- +ZnX_2$$

मूलाभ डाइहैलाइड   ऐल्कीन

$$CH_3-CH\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} +2Zn+ \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}CH-CH_3 \xrightarrow{-ZnBr_2} CH_3-CH=CH-CH_3$$

एथिलीडीन ब्रोमाइड (जेम डाइहैलाइड)   2-ब्यूटीन

(4) ऐल्काइन्स के आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा—ऐल्काइन्स के निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति मे आंशिक हाइड्रोजनीकरण द्वारा ऐल्कीन्स बनते हैं—

$$R-C\equiv C-H+H_2 \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{Ni} R-CH=CH_2$$

ऐल्काइन   ऐल्कीन

$$CH_3-C\equiv C-H+H_2 \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{Ni} CH_3-CH=CH_2$$

प्रोपाइन   प्रोपीन

(5) एस्टरो के ताप-अपघटन से—जब वसीय अम्लों के एस्टरो को उच्च ताप (400-600°) तक गर्म किया जाता है तो तदनुरूपी ऐल्कीन अच्छी मात्रा मे प्राप्त होती है। इस अभिक्रिया मे ऐसिड के एक अणु का विलोपन हो जाता है।

$$CH_3COOCH_2CH_3 \xrightarrow{400\text{-}600° \text{ सें०}} CH_3COOH + CH_2{=}CH_2$$

प्रोपिल ऐसीटेट — ऐसीटिक अम्ल — एथिलीन

$$CH_3COOCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3COOH + CH_3{-}CH{=}CH_2$$

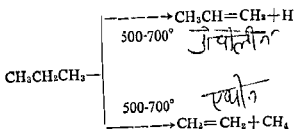
प्रोपिल ऐसीटेट — प्रापीन

(6) **ऐल्केनो के ताप-अपघटन से**—ऐल्केनो के उच्च ताप (500-700° सें.) पर ताप-अपघटन से ऐल्कीन प्राप्त होती है। उदाहरणार्थ—

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{500\text{-}700°} CH_3CH{=}CH_2 + H$$

प्रोपीलीन

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{500\text{-}700°} CH_2{=}CH_2 + CH_4$$

एथीन

सामान्य गुण : भौतिक—इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य अर्थात् एथीन, प्रोपीन व ब्यूटीन गैस हैं। ये प्रायः अध्रुवीय होती हैं और इसीलिए ध्रुवीय विलायको जैसे जल मे अविलेय एवं अध्रुवीय विलायको जैसे ईथर, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि मे विलेय होती है।

रासायनिक—ऐल्कीन्स की प्रतिक्रिया क्षमता ऐल्केन्स की अपेक्षा अधिक होती है क्योकि कार्बन-कार्बन एकल बंध की अपेक्षा कार्बन-कार्बन द्विबन्ध के इलेक्ट्रॉन अधिक अनावरित (exposed) रहते हैं। द्वि बन्ध एक सिगमा (σ) बन्ध और एक पाई (π) बन्ध का बना होता है। π-बन्ध के इलेक्ट्रॉन σ-बन्ध के इलेक्ट्रॉनो की अपेक्षा अधिक गतिशील होते है और किसी वैद्युत या ध्रुवीय अभिकर्मक के प्रभाव मे अधिक सरलता से विस्थापित हो जाते हैं। इन परिस्थितियों मे वे अभिकर्मक, जो रासायनिक अभिक्रियाओ मे इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं (इलेक्ट्राफिलिक या इलेक्ट्रॉन-स्नेही), विशेषतः द्विबन्ध अभिक्रियाओं के आरम्भ करने के लिए उपयुक्त होते हैं और ये अभिक्रियाएँ इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ कहलाती हैं। इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मक (अभिकर्मक जो इलेक्ट्रॉन ग्रहण करते हैं) जैसे हैलोजन (Cl_2, Br_2 और I_2), हाइड्रोजन हैलाइड (HCl, HBr), हाइपोहैलस अम्ल (HOCl, HOBr), जल, सल्फ्यूरिक अम्ल आदि प्रायः ऐल्कीन्स के द्विबन्ध पर संयोग कर संतृप्त यौगिक बनाते हैं।

(1) हैलोजेनो से योग— ऐल्कीन्स हैलोजेन (*Cl, Br, I*) से सयोग कर इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक क्रियाविधि द्वारा योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रियाविधि के लिए इसी अध्याय मे आगे देखो।

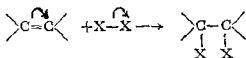
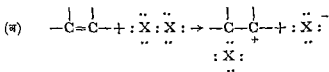
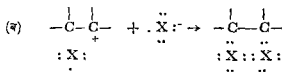
$$>C=C< \; + X-X \longrightarrow >C(X)-C(X)<$$

जहाँ X एक हैलोजेन है।

ऐल्कीन्स पर हैलोजेनो (X) के योग की सामान्यत: स्वीकृत क्रिया-विधि मे निम्नलिखित दो पद होते हैं—

(अ) $$-C=C- + :\ddot{X}:\ddot{X}: \rightarrow -C(:\ddot{X}:)-\overset{+}{C}- + :\ddot{X}:^-$$

कार्बोनियम आयन

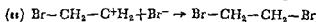
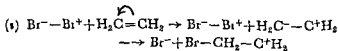
(ब) $$-C(:X:)-\overset{+}{C}- + .\ddot{X}:^- \rightarrow -C(:\ddot{X}:)-C(:\ddot{X}:)-$$

यह सही है कि हैलोजेन अणु अध्रुवीय होता है। लेकिन जब वह किसी पडोसी C=C बन्ध के शक्तिशाली वैद्युत क्षेत्र के प्रभाव मे आता है, तो उसमे निम्न प्रकार ध्रुवण पैदा हो जाता है—

$X^{\delta+}-X^{\delta-}$
इलेक्ट्रोफिल न्यूक्लिओफिल

इस ध्रुवित अणु का अधिक विद्युत धनी हैलोजेन ऐल्कीन पर क्रिया कर कार्बोनियम आयन बनाता है (पद अ)। ऐसा करने मे विद्युत ऋणी हैलाइड आयन बच रहता है, जो अन्त मे कार्बोनियम आयन से सयोग कर एक योगात्मक यौगिक, डाइहैलाइड बनाता है (पद ब)।

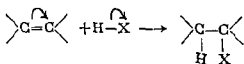
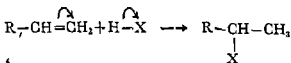
एथिलीन और ब्रोमीन के सयोग की क्रियाविधि नीचे दी गई है :

(i) $Br^{-}-Br^{+}+H_2C=CH_2 \rightarrow Br^{-}-Br^{+}+H_2C^{-}-C^{+}H_2$
$\longrightarrow Br^{-}+Br-CH_2-C^{+}H_2$

(ii) $Br-CH_2-C^{+}H_2+Br^{-} \rightarrow Br-CH_2-CH_2-Br$

(2) HX का योग (जहाँ X=Cl, Br, I, OH, HSO_4)—ऐल्कीन्स HX के साथ निम्न प्रकार संयोग करते हैं ;—

68381

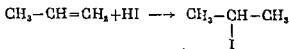
$$>C=C< + H-X \longrightarrow >C(H)-C(X)<$$

$$R-CH=CH_2 + H-X \longrightarrow R-CH(X)-CH_3$$

2-हैलोऐल्केन

योग मारकोनीकॉफ के नियम (Markownikoff's rule) के अनुसार होता है जिसका वर्णन नीचे दिया गया है —

जब HX का योग किसी असममित असंतृप्त हाइड्रोकार्बन से होता है तो X या ऋणात्मक समूह उस कार्बन परमाणु से योजित होता है जो कि कम हाइड्रोजन परमाणुओं की संख्या से संयुक्त हो।

उदाहरणार्थ जब प्रोपिलीन की HI से अभिक्रिया होती है, तो आइसोप्रोपिल आयोडाइड बनता है न कि नॉर्मल प्रोपिल आयोडाइड।

$$CH_3-CH=CH_2 + HI \longrightarrow CH_3-CH(I)-CH_3$$

आइसोप्रोपिल आयोडाइड

उपरोक्त अभिक्रिया की क्रियाविधि—

प्रोपिलीन में इलेक्ट्रोमरी प्रभाव इस प्रकार होता है—

$$CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-\overset{\ominus}{C}H_2$$

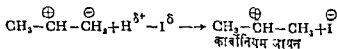
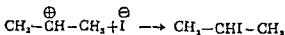
HI में ध्रुवण इस प्रकार होता है, $H^{\delta+}-I^{\delta-}$

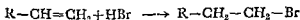
प्रथम पद

$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-\overset{\ominus}{C}H_2 + H^{\delta+}-I^{\delta} \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + \overset{\ominus}{I}$$

कार्बोनियम आयन

द्वितीय पद

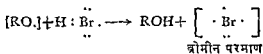
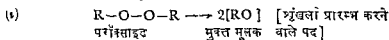
$$CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + \overset{\ominus}{I} \longrightarrow CH_3-CHI-CH_3$$

(3) परॉक्साइड की उपस्थिति मे HBr से योग—जब कोई ऐल्कीन परॉक्साइड की उपस्थिति मे HBr से क्रिया करती है तो योग मारकोनीकॉफ नियम के विरुद्ध होता है। इस अपसामान्य व्यवहार को **परॉक्साइड प्रभाव** कहते हैं।

$$R-CH=CH_2+HBr \longrightarrow R-CH_2-CH_2-Br$$

परॉक्साइड प्रभाव की क्रियाविधि (मुक्त मूलक योगात्मक क्रियाविधि)—

परॉक्साइड प्रभाव मे अपसामान्यता क्रियाविधि मे भिन्नता के कारण होती है। इसकी मुक्त मूलक योगात्मक क्रियाविधि होती है।

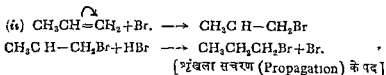
परॉक्साइड मुक्त मूलको के एक सहज स्रोत होते हैं और ये मुक्त मूलक HBr से क्रिया कर ब्रोमीन परमाणु (एक अन्य मुक्त मूलक) देते है [पद (*i*)]।

(*i*) $R-O-O-R \longrightarrow 2[RO]$ [शृंखला प्रारम्भ करने वाले पद]
परॉक्साइड — मुक्त मूलक

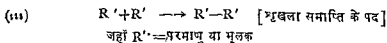
$$[RO.]+H:\ddot{\underset{..}{Br}}. \longrightarrow ROH+\left[\cdot\dot{\underset{..}{Br}}\cdot\right]$$
ब्रोमीन परमाणु

ब्रोमीन परमाणु इलेक्ट्रॉन की उत्साह से खोज करता है और उस कार्बन परमाणु से क्रिया करता है, जिसमे इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिकतम हो जैसा पद (*ii*) मे दर्शाया गया है—

(*ii*) $CH_3CH=CH_2+Br. \longrightarrow CH_3\dot{C}H-CH_2Br$

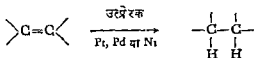
$CH_3\dot{C}H-CH_2Br+HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br+Br.$

[शृंखला सचरण (Propagation) के पद]

शृखला की समाप्ति निम्न पद (*iii*) द्वारा होती है—

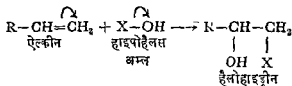
(*iii*) $R'+R' \longrightarrow R'-R'$ [शृखला समाप्ति के पद]

जहाँ R' = परमाणु या मूलक

नोट—HCl और HI का योग ऑक्सीजन या परॉक्साइड की उपस्थिति में भी मारकोनीकॉफ के नियमानुसार ही होता है अर्थात् ये परॉक्साइड प्रभाव नही दर्शाते।

(4) हाइड्रोजन से योग—Pt, Pd या Ni उत्प्रेरक की उपस्थिति मे ऐल्कीन्स हाइड्रोजन से सयोग कर ऐल्केन्स बनाती हैं।

$$>C=C< \xrightarrow[\text{Pt, Pd या Ni}]{\text{उत्प्रेरक}} -\underset{H}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}-$$

(5) हाइपोहैलस अम्लों से योग—ऐल्कीन्स हाइपोहैलस अम्लों के जलीय विलयन से क्रिया कर हैलोहाइड्रीन्स बनाती हैं। योग मारकोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है।

$$R-CH=CH_2 + X-OH \longrightarrow R-\underset{OH}{CH}-\underset{X}{CH_2}$$

ऐल्कीन + हाइपोहैलस अम्ल ⟶ हैलोहाइड्रीन

(6) सल्फ्यूरिक अम्ल से योग—ऐल्कीन्स ठण्डे एवं सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल में अवशोषित होकर ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट बनाती हैं। क्रिया मारकोनीकॉफ नियम के अनुसार होती है। ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट को जब जल के साथ गर्म करते हैं तो ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

$$R-CH=CH_2+\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{HSO_4} \longrightarrow R-\underset{HSO_4}{CH}-CH_3$$

ऐल्किल हाइड्रोजन सल्फेट

$$R-\underset{HSO_4}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_3O^+} R-\underset{OH}{CH}-CH_3+H_2SO_4$$

ऐल्कोहॉल

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2+H_2SO_4 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{HSO_4}{CH}-CH_3$$

1-ब्यूटीन

$$CH_3-CH=CH-CH_3$$

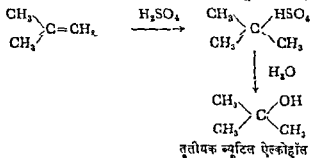
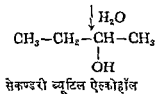
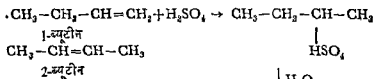
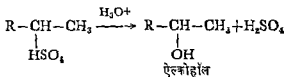
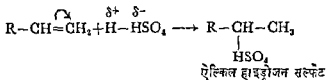
2-ब्यूटीन

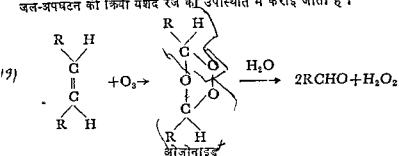
$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

सेकण्डरी ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

$$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3)_2C(HSO_4)CH_3 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2C(OH)CH_3$$

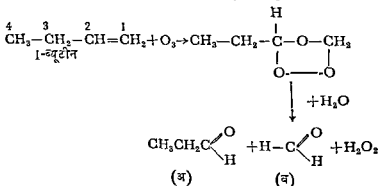
तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

(7) ओज़ोन से संयोग—ऐल्कीन्स कम ताप व अक्रिय विलायक के माध्यम मे ओज़ोन से सयोग कर एक अस्थाई योगात्मक उत्पाद 'ओज़ोनाइड्स" बनाती हैं, जो उबलते हुए जल के साथ जल अपघटित हो जाते है एव कार्बोनिल यौगिक बनाते हैं। जल-अपघटन की क्रिया यशद रज की उपस्थिति मे कराई जाती है।

$$\begin{matrix} R \quad H \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \\ R \quad H \end{matrix} + O_3 \rightarrow \underset{\text{ओज़ोनाइड}}{\begin{matrix} R \quad H \\ \diagdown\diagup \\ C - O \\ | \quad\;\; | \\ O \quad\;\; O \\ | \quad\diagup \\ C \\ \diagup\diagdown \\ R \quad H \end{matrix}} \xrightarrow{H_2O} 2RCHO + H_2O_2$$

यशद रज की उपस्थिति प्राप्त हाइड्रोजन परॉक्साइड को नष्ट कर देती है और इस प्रकार कार्बोनिल यौगिको का और ऑक्सीकरण रुक जाता है।

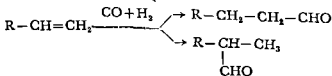
यह अभिक्रिया कार्बन श्रृखला मे द्विबन्ध की स्थिति निश्चित करने के काम मे आती है। ओज़ोनाइड का जल-अपघटन करने के पश्चात् प्राप्त खण्ड द्विबन्ध की सही स्थिति निर्धारण के लिए पर्याप्त प्रकाश डालते हैं। उदाहरणार्थ—

$$\underset{\text{1-ब्यूटीन}}{\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2} + O_3 \rightarrow CH_3-CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}-O-CH_2 \quad (\text{C और } CH_2 \text{ के बीच } O\text{—}O)$$

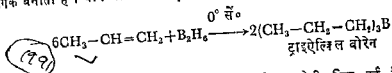
$$\downarrow +H_2O$$

$$\underset{(\text{अ})}{CH_3CH_2C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + \underset{(\text{ब})}{H-C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}} + H_2O_2$$

(अ) व (ब) उत्पादो से बिल्कुल स्पष्ट है कि मूल यौगिक मे द्विबन्ध कार्बन परमाणु 1 और 2 के बीच है।

(8) हाइड्रोफॉर्मेलिकरण (Hydroformylation)—ऐल्कीन्स H_2 व CO के साथ झावा पत्थर की उपस्थिति मे 100-150° ताप व 200 वायुमण्डल दाब पर अभिक्रिया कर ऐल्डिहाइडस बनाते है।

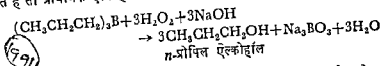
$$R-CH=CH_2 \xrightarrow{CO+H_2} \begin{cases} R-CH_2-CH_2-CHO \\ R-\underset{CHO}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \end{cases}$$

(9) बोरन हाइड्राइड, B_2H_6 से योग : हाइड्रोबोरेनीकरण (Hydroboration)—डाइबोरेन (BH_3 का द्वितयाणु) ऐल्कीन्स से क्रिया कर ट्राइऐल्किल बोरेन यौगिक बनाता है। योग मारकोनीकॉफ नियम के अनुसार होता है।

$$6CH_3-CH=CH_2+B_2H_6 \xrightarrow{0^\circ \text{ सें०}} 2(CH_3-CH_2-CH_2)_3B$$
ट्राइऐल्किल बोरेन

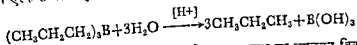
(99)

यह अभिक्रिया आजकल सश्लेषण मे काफी उपयोगी सिद्ध हुई है। उदाहरणार्थ—

(i) जब ट्राइऐल्किल बोरेन को क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड से आक्सीकृत कराते हैं तो प्राथमिक ऐल्कोहॉन बनते है।

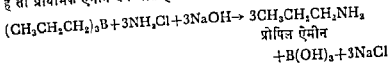
$$(CH_3CH_2CH_2)_3B+3H_2O_2+3NaOH \rightarrow 3CH_3CH_2CH_2OH+Na_3BO_3+3H_2O$$
n-प्रोपिल ऐल्कोहॉल

(991)

सम्पूर्ण अभिक्रिया से स्पष्ट है कि प्रोपीन मे एक अणु जल का योग हो जाता है जो मारकोनीकॉफ नियम के विपरीत होता है।

(ii) ट्राइऐल्किल बोरेन को जब अम्ल के जलीय विलयन से जल-अपघटित कराते हैं तो ऐल्केन्स प्राप्त होते हैं।

$$(CH_3CH_2CH_2)_3B+3H_2O \xrightarrow{[H+]} 3CH_3CH_2CH_3+B(OH)_3$$

इस क्रिया की विशेषता यह है कि इसमें C=C बन्ध का अपचयन बिना हाइड्रोजन और धात्विक उत्प्रेरक को प्रयोग मे लाए हो जाता है।

(iii) ट्राइऐल्किल बोरेन को जब क्लोरऐमीन के क्षारीय विलयन से क्रिया कराते हैं तो प्राथमिक ऐमीन बन जाते हैं।

$$(CH_3CH_2CH_2)_3B+3NH_2Cl+3NaOH \rightarrow 3CH_3CH_2CH_2NH_2+B(OH)_3+3NaCl$$
प्रोपिल ऐमीन

(10) हाइड्रॉक्सिल वर्ग का सयोग : हाइड्रॉक्सिलीकरण (Hydroxylation)—ऐल्कीन्स ठण्डे क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट के तनु विलयन से आॅक्सीकृत होकर द्विहाइड्रॉक्सी ऐल्कोहॉल या ऐल्कीन ग्लाइकॉन बनाती हैं। इस अभिक्रिया को ऑक्सी अभिक्रिया या हाइड्रॉक्सिलीकरण कहते हैं। $KMnO_4$ विलयन मे थोडा सा Na_2CO_3 डालने से क्षारीयता उत्पन्न हो जाती है। अभिक्रिया होने पर $KMnO_4$ का रग नष्ट हो जाता है तथा जलयोजित मैंगनीज डाइऑक्साइड का भूरा अवशेष

प्रकट होता है। इस क्रिया को 'बेयर का परमैंगनेट परीक्षण' (Baeyer's Permanganate Test) भी कहते है। किसी ओलिफिन में द्विबन्ध की पहचान में इस परीक्षण का उपयोग होता है। जैसे—

$$H_2C=CH_2+H_2O+[O] \xrightarrow[KMnO_4]{\text{क्षारीय}} \underset{HO\quad OH}{H_2C-CH_2}$$

एथिलीन ग्लाइकॉल

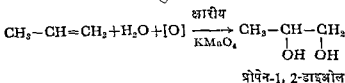
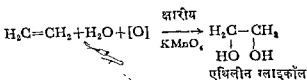
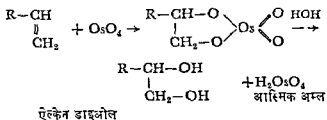
$$CH_3-CH=CH_2+H_2O+[O] \xrightarrow[KMnO_4]{\text{क्षारीय}} \underset{\quad\quad OH\quad OH}{CH_3-CH-CH_2}$$

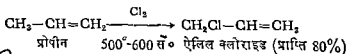
प्रोपेन-1, 2-डाइओल

यही अभिक्रिया ऑस्मियम टेट्रॉक्साइड (OsO_4) से भी होती है।

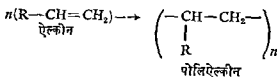
$$\begin{matrix} R-CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + OsO_4 \rightarrow \begin{matrix} R-CH-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> Os \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix} \xrightarrow{HOH}$$

$$\begin{matrix} R-CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} \quad + \underset{\text{आस्मिक अम्ल}}{H_2OsO_4}$$

ऐल्केन डाइओल

(11) **ऐल्कीन्स की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ**—एथिलीन को छोड़कर अन्य सभी ऐल्कीनो मे एक या एक से अधिक ऐल्किल समूह होते हैं। इन ऐल्किल समूहों की उपस्थिति के कारण ये कुछ प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ भी दर्शाती हैं। उदाहरणार्थ, जब प्रोपीन को क्लोरीन से 500°-600 सें० पर अभिकृत कराया जाता है तो मेथिल समूह मे प्रतिस्थापन होकर ऐलिल क्लोराइड बनता है।

$$\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow[500^\circ\text{-}600\text{ सें०}]{Cl_2} \underset{\text{ऐलिल क्लोराइड (प्राप्ति 80\%)}}{CH_2Cl-CH=CH_2}$$

(12) **बहुलकीकरण** (Polymerisation)—उपर्युक्त उत्प्रेरकों की उपस्थिति एवं उच्च ताप व दाब पर ऐल्कीन्स का बहुलकीकरण हो जाता है।

$$n(\underset{\text{ऐल्कीन}}{R-CH=CH_2}) \longrightarrow \left(\begin{matrix} -CH-CH_2- \\ | \\ R \end{matrix}\right)_n$$

पोलिऐल्कीन

कुछ व्यक्तिगत सदस्य (Some Individual Members)

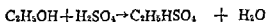
एथीन (Ethene) या एथिलीन (Ethylene) C_2H_4

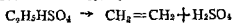
प्राप्ति स्थान (Occurrence)—यह कोयले की गैस मे उपस्थित होती है एव पेट्रोलियम के साथ पाई जाती है।

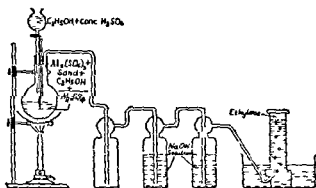
बनाने की विधियां—यह निम्नांकित विधियो से तैयार की जाती है—

(1) एथिल ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण (Dehydration) द्वारा—प्रयोगशाला मे एथिलीन एथिल ऐल्कोहॉल के सान्द्र H_2SO_4 द्वारा 160-170° सें० पर निर्जलीकरण से प्राप्त की जाती है। क्रिया दो अवस्थाओ म होती है।

(*i*) लगभग 100° सें० पर एथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनता है।

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

(*ii*) 160-170° पर सान्द्र H_2SO_4 के आधिक्य मे एथिलीन प्राप्त होती है।

$$C_2H_5HSO_4 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4$$

जो उपकरण काम मे लाया जाता है, चित्र 7·1 मे दिखाया गया है।

दो आयतन सान्द्र H_2SO_4, एक आयतन C_2H_5OH थोड़े $Al_2(SO_4)_3$ के साथ एक गोल पेंदी वाले फ्लास्क, जिसमे एक थर्मामीटर, एक टोंटीदार कीप एव एक निकास नली लगी होती है, मे लिया जाता है। $Al_2(SO_4)_3$ का प्रयोग झाग निर्माण को रोकने व एथिलीन की अच्छी प्राप्ति के लिए किया जाता है। निकास नली को एक रिक्त ड्रेक्सेल बोतल (Drechsel bottle) से यदि एथिल ऐल्कोहॉल या ईथर निकला हो तो उन्हे द्रवित करने के लिए और बाद मे दो अन्य ड्रेक्सेल बोतलों

चित्र 7·1. ऐल्कोहॉल व गन्धकाम्ल से एथिलीन बनाना

से जिसमें सान्द्र NaOH का विलयन (SO_2 या CO_2 के अवशोषण के लिए) लिया जाता है सम्बर्धित कर दिया जाता है। अन्तिम बोतल निकास नली द्वारा जल से भरे प्रतिलोमित जार से सम्बर्धित होती है। फ्लास्क की अन्तर्वस्तुओं को लगभग 165° से॰ पर गर्म करते हैं। फलतः C_2H_4 अशुद्धियों (CO_2, SO_2, C_2H_5OH वाष्प आदि) के साथ निकलती है। शोधित एथिलीन गैस जल के हटाव की रीति से एकत्रित कर ली जाती है। जब मे यह अत्यन्त अल्प विलेय है। जब एथिलीन बनाने की गति धीमी पड जाती है तब बराबर आयतन C_2H_5OH व सान्द्र H_2SO_4 मिश्रण को टोंटीदार कीप से फ्लास्क मे धीरे धीरे डाला जाता है इससे C_2H_4 लगातार प्राप्त होती है।

नोट—यदि सान्द्र H_2SO_4 के स्थान पर ग्लेशल HPO_3, P_2O_5 या 350 सें॰ पर Al_2O_3 को उपयोग मे लाएँ तो प्राप्ति मे उल्लेखनीय सुधार हो जाता है और झाग निर्माण भी नहीं होता है।

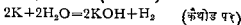
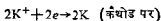
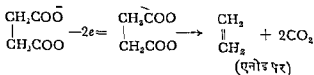
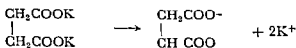
(2) पोटेशियम या सोडियम सक्सिनेट के वैद्युत अपघटन (Electrolysis) द्वारा (कोल्बे विधि)—जब सान्द्र पोटेशियम या सोडियम सक्सिनेट के जलीय विलयन का वैद्युत अपघटन होता है तो ऐनोड पर एथिलीन व CO_2 का मिश्रण निकलता है व कैथोड पर H_2 निकलती है।

$$\begin{array}{l} CH_2COOK \\ | \\ CH_2COOK \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2COO^- \\ | \\ CH_2COO^- \end{array} + 2K^+$$

$$\begin{array}{l} CH_2CO\bar{O} \\ | \\ CH_2COO \end{array} -2e = \begin{array}{l} CH_2\dot{C}OO \\ | \\ CH_2COO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2CO_2$$

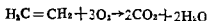
(एनोड पर)

$$2K^+ + 2e \rightarrow 2K \quad \text{(कैथोड पर)}$$

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2 \quad \text{(कैथोड पर)}$$

एथिलीन बनाने की अन्य विधियाँ वे ही हैं जिन्हे ऐल्कीन्स बनाने की *सामान्य विधियों के अन्तर्गत दिया गया है।*

गुण भौतिक—यह एक रंगहीन, मीठी गंध वाली गैस है। जल मे कम लेकिन एल्कोहाल मे अधिक विलेय है। वायु या आक्सीजन के साथ इसका मिश्रण विस्फोटक होता है।

रासायनिक—(1) दहन—वायु मे यह दीप्त ज्वाला से जल कर CO_2 व जल बनाती है।

$$H_2C = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

(2) **योगात्मक अभिक्रियाएँ** (Addition Reactions)—एथिलीन की मुख्य योगात्मक क्रियाएँ निम्न है —

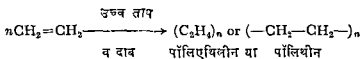
(i) हैलोजेनो से योग (ii) हैलोजन अम्लो से योग (iii) सान्द्र H_2SO_4 से योग (iv) हाइड्रोजन से योग (v) हाइपोहैलस अम्लो से योग (vi) ओजोन से योग (vii) हाइड्रोफॉर्मेलिकरण (viii) हाइड्रोबोरेनीकरण आदि।

इन सभी अभिक्रियाओ का वर्णन ऐल्कीन्स के सामान्य रासायनिक गुणो के अन्तर्गत भी दिया जा चुका है। अध्याय के अन्त मे भी विद्यार्थी कृपया पुनरावर्तन देखें।

(3) **बहुलकीकरण** (Polymerisation)—जब एक ही यौगिक के दो या दो से अधिक सरल अणु संयुक्त होकर एक नया और अधिक जटिल अणु बनाते हैं, जिनमें कि मौलिक अणु सरल गुणित संख्या में उपस्थित होते हैं तो उस निर्मित जटिल यौगिक को बहुलक (polymer) कहते हैं और वह गुण जिसके द्वारा छोटे अणु संयुक्त होकर नया जटिल अणु (बहुलक—Polymer) बनाते हैं बहुलकीकरण कहा जाता है।

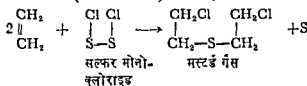
उपयुक्त उत्प्रेरकों की उपस्थिति मे तथा उच्च ताप व दाब पर जब एथिलीन का बहुलकीकरण किया जाता है तब **पॉलिएथिलीन** या **पॉलिथीन** बनता है।

$$nCH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{व दाब}]{\text{उच्च ताप}} (C_2H_4)_n \text{ or } (-CH_2-CH_2-)_n$$

पॉलिएथिलीन या पॉलिथीन

पॉलिएथिलीन सर्वप्रथम 1933 मे बनाई गई थी। आजकल इसे प्रचलित नाम एल०डी०पी०ई० (L D P E—low density polyethylene) से पुकारा जाता है। इण्डियन पेट्रोकेमिकल कार्पोरेशन लिमिटेड (IPCL) द्वारा वृहद मात्रा मे बनाई गई एल०डी०पी०ई० का व्यापारिक नाम इन्डोथीन (indothene) है। आजकल यह उद्योग व कृषि में बहुत काम में लाई जाती है। इसकी उपयोगिता इस तथ्य से भी सिद्ध होती है कि जहा 1933 मे यह कुछ ग्राम ही संश्लेषित की गई थी वही 1977 मे इसका उत्पादन 1 करोड टन हुआ और ऐसी संभावना है कि 1980 मे इसका उत्पादन $1\frac{1}{2}$ करोड टन हो जाएगा।

(4) **सल्फर मोनोक्लोराइड से योग**—एथिलीन सल्फर मोनोक्लोराइड से संयोग कर मस्टर्ड गैस (एक विषैली गैस) बनाती है।

$$2\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\ \ Cl\\ |\ \ \ |\\ S{-}S\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Cl\ \ \ \ CH_2Cl\\ |\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ |\\ CH_2{-}S{-}CH_2\end{matrix} + S$$

सल्फर मोनोक्लोराइड मस्टर्ड गैस

उपयोग—एथिलीन का उपयोग निम्न कार्यों मे होता है—

(क) ग्लाइकॉल के निर्माण के लिए।

(ख) हरे (कच्चे) फलो के परिरक्षण (preservation) और पकाने के लिए। कच्चे फल एथिलीन में कुछ दिन अनावरण करने पर पक जाते है (एक भाग एथिलीन गैस 1000 भाग वायु मे मिलाई जाती है)। कच्चे फल ठीक उसी प्रकार पक जाते हैं जैसे कि पेडो पर पकते हैं।

(ग) निश्चेतक (Anaesthetic) की तरह काम मे आती है।

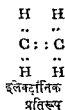
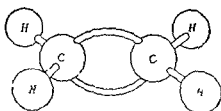
(घ) मस्टर्ड गैस (Mustard gas) के निर्माण मे प्रथम विश्व युद्ध (1914-1918) मे इसका पहली बार एक विषैली गैस के रूप मे प्रयोग किया गया था।

(ङ) प्लास्टिक और विभिन्न प्रकार के विलायक जैसे ग्लाइकॉल आदि बनाने मे काम आती है।

एथिलीन के सरचना सूत्र—एथिलीन का आणविक सूत्र C_2H_4 है।

इसके आणविक और इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप नीचे दिखाए अनुसार होते हैं—

H\C=C/H, H/ \H
सरचना सूत्र

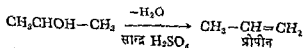
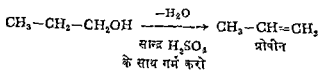
H H
C : : C
H H
इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप

चित्र 7·2. एथिलीन का आणविक प्रतिरूप

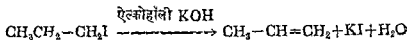
प्रोपिलीन, प्रोपीन C_3H_6

बनाने की विधियाँ—(1) बृहद मात्रा मे यह पेट्रोलियम के भजन से प्राप्त की जाती है।

(2) प्रोपेनॉल या आइसोप्रोपेनॉल को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर—

$$CH_3-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[\text{सान्द्र } H_2SO_4 \text{ के साथ गर्म करो}]{-H_2O} \underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2}$$

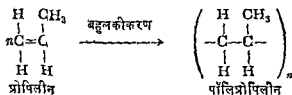
$$CH_3CHOH-CH_3 \xrightarrow[\text{सान्द्र } H_2SO_4]{-H_2O} \underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2}$$

(3) प्रोपिल आयोडाइड को ऐल्कोहॉली KOH के साथ गर्म करने पर—

$$CH_3CH_2-CH_2I \xrightarrow{\text{ऐल्कोहॉली } KOH} CH_3-CH=CH_2+KI+H_2O$$

गुण : भौतिक—यह एक रंगहीन गैस है जिसका क्वथनांक $-48°$ सें० है। यह जल में अविलेय लेकिन ऐल्कोहॉल में अपेक्षाकृत अधिक विलेय है।

रासायनिक—इसके रासायनिक गुण ठीक उसी प्रकार हैं जैसा कि ऐल्कीन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

उपयोग—(1) यह मुख्य तथा आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल और ग्लिसरॉल के औद्योगिक निर्माण के काम में आती है।

(2) यह कोयलीन (Koylene) के निर्माण में भी काम आती है। कोयलीन आई०पी०सी०एल० द्वारा निर्मित प्रापिलीन का व्यापारिक नाम है जो ताप प्लास्टिक (thermoplastic) के रूप में बहुत काम में लाया जाता है।

$$n\begin{matrix} H & CH_3 \\ | & | \\ C= & C \\ | & | \\ H & H \end{matrix} \xrightarrow{\text{बहुलकीकरण}} \left(\begin{matrix} H & CH_3 \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & H \end{matrix}\right)_n$$

प्रोपिलीन   पॉलिप्रोपिलीन

प्रयोगशाला में सर्वप्रथम यह 1954 में संश्लेषित की गई। पोलिप्रोपिलीन का प्रयोग पिछले कुछ वर्षों में बहुत द्रुत गति से हुआ। 1958 में इसका उत्पादन 2000 टन हुआ जबकि 1977 में 30 लाख टन। 1980 में इसका उत्पादन 60 लाख टन होने की आशा है।

ब्यूटिलीन, ब्यूटीन, C_4H_8

ब्यूटीन के चार समावयवी होते हैं जो सभी गैसें हैं। यह चारों ही ब्यूटीन पेट्रोलियम के भंजन से प्राप्त की जाती हैं। इन समावयवियों के संरचनात्मक सूत्र सारणी में दिए जा चुके हैं।

बनाने की विधियां—इसके लिए ऐल्कीन्स के बनाने की सामान्य विधियां देखो।

गुण—इनके रासायनिक गुण भी वही हैं जो कि ऐल्कीन्स के सामान्य गुणों के अन्तर्गत दिए गए हैं।

उपयोग—1-ब्यूटीन व 2-ब्यूटीन सेकण्डरी ब्यूटेनॉल बनाने के काम आती हैं जबकि आइसोब्यूटीन से तृतीयक ब्यूटेनॉल बनाया जाता है।

पुनरावर्तन

एथिलीन के बनाने की विधियां—

C_2H_4 → (एथिलीन)

- दहन → CO_2+H_2O (आक्सीकरण)
- हाइड्रोजन से योग → C_2H_6 (Ni 200 300° स० पर)
- हैलोजनों (X_2) से योग → CH_2X—CH_2X एथिलिडीन डाइहैलाइड ($X=Cl, Br, I$)
- हैलोजन अम्लों से योग → CH_3CH_2X (HX (HCl HBr, HI))
- $CO+H_2$ → CH_3CH_2CHO प्रोपेनैल (100-150° सें०, 200 वायु०)
- B_2H_6 → $(CH_3CH_2)_3B$ ट्राइ एथिल बोरेन (0°C)
  - H_2O_2+NaOH → CH_3CH_2OH
  - H_2O, $[H^+]$ → CH_3CH_3
  - NH_2Cl, $NaOH$ → $CH_3CH_2NH_2$
- सान्द्र H_2SO_4 → $C_2H_5HSO_4$ एथिल हाइड्रोजन सल्फेट

C_2H_4 (एथिलीन) →

- ओज़ोन → CH_2-O-CH_2, O——O — एथिलीन ओज़ोनाइड
- क्षारीय $KMnO_4$ → CH_2OH | CH_2OH — एथिलीन ग्लाइकॉल
- HOCl से योग → CH_2OH | CH_2Cl — एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन
- बहुलकीकरण → $(C_2H_4)_n$ — पोलिएथिलीन

प्रश्न

1. प्रयोगशाला मे एथिलीन किस प्रकार बनाई जाती है ? प्रायोगिक विधि का सविस्तार वर्णन करो तथा प्रयुक्त उपकरण का स्वच्छ चित्र खींचो। एथिलीन को निम्न यौगिको मे कैसे बदलोगे—

(अ) एथेन (ब) ऐसीटिलीन

(स) एथिल ऐल्कोहॉल (द) एथिल ब्रोमाइड

2 सक्षिप्त टिप्पणी लिखो—

(अ) प्रतिस्थापन उत्पाद (ब) योगात्मक उत्पाद

(स) मारकोनीकॉफ़ का नियम (राज० पी०एम०टी०, 1975)

(द) द्विबन्ध (य) परॉक्साइड प्रभाव

3 निम्नलिखित समीकरणो को पूर्ण तथा सतुलित कीजिये—

(अ) $CH_2=CH_2+KMnO_4\xrightarrow{\Delta}$

(ब) प्रोपीन $+Br_2\longrightarrow$

(स) 1-ब्यूटीन $+HOCl\longrightarrow$

(द) एथिलीन $+H_2SO_4\longrightarrow$

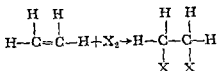
(य) प्रोपीन $+HI\xrightarrow{\text{परॉक्साइड}}$

(र) प्रोपीन $+HCl\xrightarrow{\text{परॉक्साइड}}$

(ल) $CH_3-CH=CH_2\xrightarrow{\text{ठण्डा व तनु } KMnO_4}$

(व) प्रोपीन $+HBr\xrightarrow{\text{परॉक्साइड}}$

4. यदि एथीन और हैलोजेन की अभिक्रिया निम्न प्रकार होती हो—

$$H-\overset{H}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-H+X_2 \rightarrow H-\underset{X}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{X}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-H$$

जहा X=F, Cl, Br या I

तो बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से बताओ कि कौनसा हैलोजेन योगात्मक अभिक्रिया देगा और कौनसा नही ?

संकेत—इन अभिक्रियाओ मे एक C=C बन्ध व एक X—X बन्ध टूटता है तथा एक *C—C बन्ध व दो C—X बन्ध नये बनते हैं।*

फ्लोरीनीकरण को अभिक्रिया की $\triangle H = -130.2$ कि०कै०, क्लोरीनीकरण मे $\triangle H = -40.8$ कि०कै०, ब्रोमीनीकरण मे $\triangle H = -26.7$ कि०कै० और आयोडीनीकरण मे $\triangle H = -2.7$ कि०कै०। चूकि फ्लोरीनीकरण मे काफी ऊर्जा निकलती है जो C—C और C—H बन्ध का भी तोड़ देती है, अत यह क्रिया सम्भव नही। क्लोरीनीकरण और ब्रोमीनीकरण सभव है। आयोडीनीकरण मे काफी कम ऊर्जा निकलती है अत यह एक सीमावर्ती उदाहरण है।

5. एक हाइड्रोकार्बन C_4H_8 उत्प्रेरकीय हाइड्रोजनीकरण करने पर नॉर्मल ब्यूटेन बनाता है तथा HBr से अभिक्रिया कर एक अन्य यौगिक बनाता है जो सिल्वर हाइड्रॉक्साइड के साथ अभिकृत करने पर एक ऐल्कोहॉल उत्पन्न करता है। इस प्रकार उत्पन्न ऐल्कोहॉल ऑक्सीकरण करने पर कीटोन बनाता है। हाइड्रोकार्बन की दो सम्भावित सरचनाएँ क्या हैं ? उपर्युक्त सभी अभिक्रियाओं को लिखिए।

[उत्तर 1-ब्यूटीन या 2-ब्यूटीन]

6. (अ) ऐल्कीनो मे युग्म-बन्ध की उपस्थिति को किस प्रकार निर्धारित करोगे ? सम्भावित अभिक्रियाएँ लिखिए।

(ब) 'ओजोनी-अपघटन' क्या है ? दो यौगिको A तथा B का ओजोनी-अपघटन करने पर A ऐसीटोन तथा फार्मेल्डिहाइड बनाता है जब कि B केवल ऐसेटऐल्डिहाइड देता है। A तथा B के नाम लिखिए तथा उपर्युक्त अभिक्रियाओ के समीकरण दीजिए।

[उत्तर A : $(CH_3)_2C=CH_2$, 2-मेथिल प्रोपीन;
B : $CH_3-CH=CH-CH_3$, 2-ब्यूटीन]

7. (अ) आपको एक बिना 'लेबल' लगा गैस सिलिण्डर दिया गया है जिसमें एथेन या एथिलीन है। रासायनिक समीकरणों की सहायता से समझाइए कि आप गैस की पहचान किस प्रकार करोगे ?

(ब) नॉर्मल ताप व दाब पर 10 लिटर एथिलीन प्राप्त करने के लिए एथिल ऐल्कोहॉल की कितनी मात्रा को निर्जलीकृत करना होगा (100% प्राप्ति मान कर)।

[उत्तर 20 5 ग्राम]

8. समावयवी ब्यूटिलीनों के संरचना सूत्र तथा आई०यू०पी०ए०सी० नाम लिखिए। इसके अतिरिक्त उनको संश्लेषित करने की विधियों का वर्णन कीजिए। उनके ओज़ोनी-अपघटन के फलस्वरूप बनने वाले उत्पादों के नाम लिखिए।

[उत्तर—ब्यूटिलीनों के नामों के लिए देखो सारणी 7·1, 1-ब्यूटीन ओज़ोनी-अपघटन करने पर CH_3CH_2CHO और HCHO बनाएगी। 2-ब्यूटीन (दोनों ही समपक्ष व विपक्ष) केवल ऐसेटऐल्डिहाइड बनाती है। 2-मेथिल प्रोपीन ओज़ोनी-अपघटन करने पर ऐसीटोन तथा फॉर्मऐल्डिहाइड बनावेगी।]

9. *निम्नलिखित अभिक्रियाओं की विस्तृत क्रिया विधि लिखिए :—*

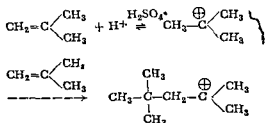
(*i*) आयनिक माध्यम में ब्रोमीन की एथिलीन के साथ अभिक्रिया।

(*ii*) परॉक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में *HBr* की प्रोपीन के साथ योगात्मक अभिक्रिया।

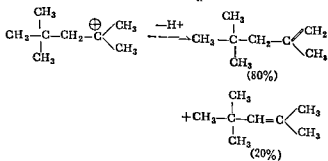
*(*iii*) गन्धक का अम्ल उत्प्रेरित आइसो-ब्यूटीन की आइसो-ब्यूटीन के साथ योगात्मक अभिक्रिया। (राज० प्रथम वर्ष टी.डी.सी., 1976)

*संकेत (*iii*)-आइसोब्यूटीन और आइसोब्यूटिलीन एक ही पदार्थ के दो नाम हैं। *सल्फ्यूरिक अम्ल उत्प्रेरक की उपस्थिति में इनके दो अणु मिलकर बहुलकीकृत* हो जाते हैं और डाइआइसोब्यूटिलीन बनाते है। अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार है :—

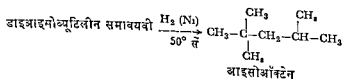
$$CH_2{=}C(CH_3)_2 + H^+ \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$$

$$\xrightarrow{CH_2=C(CH_3)_2} CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{C}(CH_3)_2$$

अन्तिम प्राप्त कार्बोनियम आयन से प्रोटान का विलोपन दो प्रकार से होता है और दो प्रकार के समावयवी डाइआइसोब्यूटिलीन का मिश्रण बन जाता है।

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\oplus}{C}\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix} \xrightarrow{-H^+} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-C\begin{smallmatrix}=CH_2\\ CH_3\end{smallmatrix} \; (80\%)$$

$$+CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH=C\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix} \; (20\%)$$

ये दोनों ही समावयवी निकल की उपस्थिति और 50° सें० पर हाइड्रोजनीकृत होकर 2, 2, 4-ट्राइमेथिल पेन्टेन या आइसोऑक्टेन बनाते हैं।

$$\text{डाइआइसोब्यूटिलीन समावयवी} \xrightarrow[50^\circ \text{ सें}]{H_2\ (Ni)} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

आइसोऑक्टेन

10 उचित उदाहरणों की सहायता से निम्नलिखित को समझाइए :—

(*i*) इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया

(*ii*) परॉक्साइड प्रभाव (*iii*) ओज़ोनीकरण।

11 (अ) न्यूक्लिओफिल का अर्थ समझाइए। चार न्यूक्लिओफिल का उदाहरण दीजिए जो ऐसेटऐल्डिहाइड से क्रिया करते हों। रासायनिक क्रिया भी लिखिए।

(ब) इलेक्ट्रोफिल की व्याख्या कीजिए। HCl प्रोपिलीन से क्रिया करके 1-क्लोरोप्रोपेन नहीं बनाता और आइसोप्रोपिल क्लोराइड बनाता है। इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए।

(स) क्या होता है जबकि HBr प्रोपिलीन से परॉक्साइड की अनुपस्थिति तथा उपस्थिति में अभिक्रिया करता है? (राज० पी०एम०टी०, 1976)

12. (अ) टिप्पणियां लिखिए —

(*i*) हाइड्रोफार्मिलिकरण (*ii*) हाइड्रोबोरेनीकरण

(ब) प्रोपीन से प्रारम्भ करके आप कैसे प्राप्त करोगे

(*i*) ऐलिल क्लोराइड (*ii*) प्रोपन-1,2-डाइओल

(*iii*) 2-आयोडो प्रोपेन

13 प्रयोगशाला मे शुद्ध एथीन किस प्रकार बनाई जाती है ? यह निम्न-लिखित से कैसे क्रिया करती है :—

(i) ब्रोमीन (ii) हाइपोक्लोरस अम्ल, (iii) सल्फर मोनोक्लोराइड, (iv) डाइबोरेन, (v) ओज़ोन, (vi) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड ?

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष 1974)

14. क्या होता है जबकि :—

(i) आइसोब्यूटिलीन सल्फ्यूरिक अम्ल या HF की उपस्थिति मे आइसोब्यूटेन से क्रिया करती है।

(ii) एथिलीन ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति मे दाब पर बेंज़ीन से अभिक्रिया करती है।

(iii) प्रोपीन उच्च दाब व ताप पर बेंज़ीन से अभिक्रिया करती है।

उत्तर—

(i)
$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H + CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{या HF}]{H_2SO_4} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

आइसोऑक्टेन

(ii)
$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5C_2H_5$$

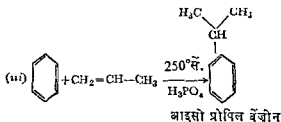
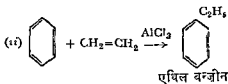
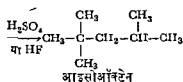
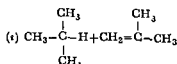
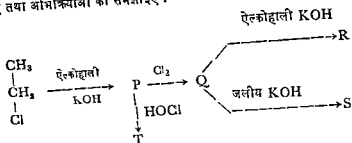
एथिल बन्ज़ीन

(iii)
$$C_6H_6 + CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[H_3PO_4]{250^\circ\text{सें.}} C_6H_5-CH(CH_3)_2$$

आइसो प्रोपिल बेंज़ीन

15 (अ) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम मे P, Q, R, S और T को पहचानिए तथा अभिक्रियाओं को समझाइए :—

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ Cl \end{array} \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{ऐल्कोहाली}} P \xrightarrow{Cl_2} Q \begin{cases} \xrightarrow{\text{ऐल्कोहाली KOH}} R \\ \xrightarrow{\text{जलीय KOH}} S \end{cases}$$

$$P \xrightarrow{HOCl} T$$

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(ब) निम्नलिखित पर सक्षिप्त टिप्पणी समझाकर लिखिए :—

(*i*) मार्कोनीकॉफ नियम तथा मार्कोनीकॉफ के विरोध मे योग अभिक्रिया।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(*ii*) इलेक्ट्रॉन स्नेही योग अभिक्रिया।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) एक कार्बनिक द्रव्य (A), जिसमे C, H और O उपस्थित हैं, जिसका क्वथाक 78° सें० है, जिसमे अच्छी गंध आती है, सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म करने पर एक गैसीय उत्पाद (B) देता है, जिसका सरल सूत्र CH_2 है। B ब्रोमीन जल व क्षारीय $KMnO_4$ विलयन को रगहीन कर देता है और निकल के सूक्ष्म कणो एव उच्च दाब पर उसका एक अणु हाइड्रोजन के एक अणु से सयोग करता है। पदार्थ A व B को पहचानो।

(आई० आई० टी० प्रवेश प्रतियोगिता, 1979)

[उत्तर $A = C_2H_5OH$, $B = C_2H_4$]

8

ऐल्काइन्स
(Alkynes)

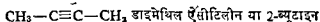
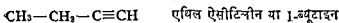
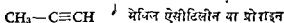
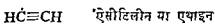
त्रिबन्ध युक्त असंतृप्त एलिफैटिक हाइड्रोकार्बनो को ऐसीटिलीन्स या ऐल्काइन्स बोलते हैं। त्रिबन्ध को "ऐसीटिलीनी बन्ध" भी बोलते हैं। ऐल्कान्इस सामान्य-सूत्र C_nH_{2n-2} वाले यौगिको की सजातीय श्रेणी बनाते है। ऐसीटिलीन इस श्रेणी का प्रथम और प्रमुख सदस्य है।

इस श्रेणी के प्रथम कुछ सजातों के सूत्र व नाम नीचे दिए गए हैं :—

$HC{\equiv}CH$ ऐसीटिलीन या एथाइन

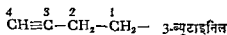
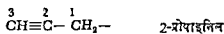
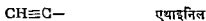
$CH_3-C{\equiv}CH$ मेथिल ऐसीटिलीन या प्रोपाइन

$CH_3-CH_2-C{\equiv}CH$ एथिल ऐसीटिलीन या 1-ब्यूटाइन

$CH_3-C{\equiv}C-CH_3$ डाइमेथिल ऐसीटिलीन या 2-ब्यूटाइन

ऐल्काइनिल मूलक (Alkynyl Radical)—जब ऐल्काइन के अणु में से एक हाइड्रोजन परमाणु निकाल लिया जाता है तो ऐल्काइनिल मूलक बनता है। जिस कार्बन परमाणु पर मुक्त मयोजकता होती है, शृखला का अकन उसी कार्बन परमाणु से प्रारम्भ किया जाता है। कुछ प्रमुख ऐल्काइनिल मूलकों के नाम व सूत्र नीचे दिए गए हैं :—

$CH{\equiv}C-$ एथाइनिल

$\overset{3}{C}H{\equiv}\overset{2}{C}-\overset{1}{C}H_2-$ 2-प्रोपाइनिल

$\overset{4}{C}H{\equiv}\overset{3}{C}-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_2-$ 3-ब्यूटाइनिल

ऐल्काइन्स बनाने की सामान्य विधियाँ—इनके बनाने की कुछ मुख्य सामान्य विधियाँ अग्रांकित हैं :—

(1) मूलाभ या जेम डाइहैलाइड के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण द्वारा—जब डाइहैलाइड्स की ऐल्कोहॉली KOH के आधिक्य से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐल्काइन्स बनती हैं।

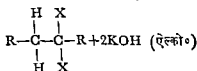
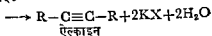
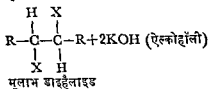
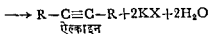
$$R-\underset{X}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{X}{C}}-R + 2KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)}$$

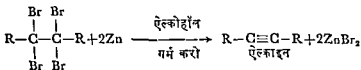
मूलाभ डाइहैलाइड

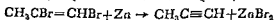
$$\longrightarrow \underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-R} + 2KX + 2H_2O$$

$$R-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{X}{\overset{X}{C}}-R + 2KOH \text{ (ऐल्को०)}$$

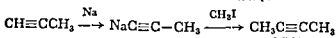
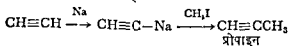
जेम डाइहैलाइड

$$\longrightarrow \underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-R} + 2KX + 2H_2O$$

(2) टेट्राहैलो ऐल्केन्स के विहैलोजेनीकरण से—जब किसी ऐसे टेट्राहैलो ऐल्केन, जिसके निकटवर्ती कार्बन परमाणुओं पर दो-दो हैलोजेन परमाणु सयुक्त हों, को जिंक और ऐल्कोहॉल के साथ गर्म करते हैं तो ऐल्काइन बनती हैं।

$$R-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-R + 2Zn \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{\text{ऐल्कोहॉल}} \underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-R} + 2ZnBr_2$$

(3) डाइब्रोमो ऐल्कीन्स के विब्रोमीनीकरण द्वारा—डाइब्रोमो ऐल्कीन्स को जब धात्विक जिंक और ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कराते है तो ऐल्कीन्स बनती हैं।

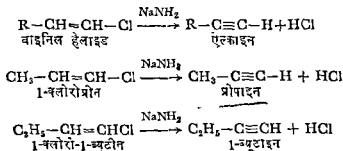
$$CH_3CBr=CHBr + Zn \rightarrow CH_3C\equiv CH + ZnBr_2$$

(4) ऐसीटिलीन्स के ऐल्किलीकरण द्वारा—यह विधि ऐसीटिलीन के उच्च सजात बनाने के लिए एक अच्छी विधि है। इस विधि मे पहले ऐल्काइन को द्रव अमोनिया में घुले हुए सोडियम धातु से अभिक्रिया कराते हैं और फिर ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया कराई जाती है।

$$CH\equiv CH \xrightarrow{Na} CH\equiv C-Na \xrightarrow{CH_3I} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH\equiv CCH_3}$$

$$CH\equiv CCH_3 \xrightarrow{Na} NaC\equiv C-CH_3 \xrightarrow{CH_3I} CH_3C\equiv CCH_3$$

(5) वाइनिल हैलाइडो के विहाइड्रोहैलोजेनीकरण से—वाइनिल हैलाइड को जब किसी प्रबल क्षार जैसे सोडामाइड के साथ गर्म करते हैं तो उसका विहाइड्रो-हैलोजेनीकरण हो जाता है और ऐल्काइन बन जाती है। इस अभिक्रिया की उपयोगिता यह है कि किसी कार्बन कार्बन द्विबन्ध वाले यौगिक को कार्बन-कार्बन त्रिबन्ध वाले यौगिक में परिवर्तित किया जा सकता है। उदाहरणार्थ—

$$\underset{\text{वाइनिल हैलाइड}}{R-CH=CH-Cl} \xrightarrow{NaNH_2} \underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-H} + HCl$$

$$\underset{\text{1-क्लोरोप्रीन}}{CH_3-CH=CH-Cl} \xrightarrow{NaNH_2} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv C-H} + HCl$$

$$\underset{\text{1-क्लोरो-1-ब्यूटीन}}{C_2H_5-CH=CHCl} \xrightarrow{NaNH_2} \underset{\text{1-ब्यूटाइन}}{C_2H_5-C\equiv CH} + HCl$$

सामान्य गुण : भौतिक—भौतिक गुणो मे ऐल्काइन्स, ऐल्कीन्स और ऐल्केन्स के समान होती है तथापि इनके क्वथनांक तथा जल मे विलेयता अपेक्षाकृत अधिक होती है। इस श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य गैसें हैं। प्रथम तीन सदस्यों व उनके सभी समावयवियो के क्वथनांक व द्रवणांक सारणी 8 1 में दिए गए है।

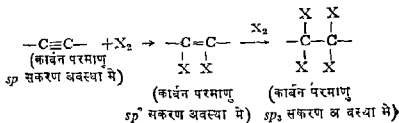
सारणी 8 1. ऐल्काइन्स के कुछ भौतिक गुण

यौगिक	क्वथनांक (°सें०)	द्रवणांक (°सें०)
एथाइन या ऐसीटिलीन	—83	—181·8
प्रोपाइन	—23·2	—101·5
1-ब्यूटाइन	+8·6	—122
2-ब्यूटाइन	+26·7	—24

रासायनिक—बहुत से गुणो में ऐल्काइन्स ऐल्कीन्स के समान होती हैं। इसका कारण यह है कि दोनो मे विस्थानित π इलेक्ट्रॉन निकाय होते हैं। न्यूक्लिओफिलिक प्रकृति के कारण ये इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मकों के साथ योगात्मक यौगिक बनाते है। इन क्रियाओ मे त्रिबन्ध दो एक-संयोजक परमाणुओं या परमाणुओ के समूह के जुड़ने से पहले द्विबन्ध मे परिवर्तित हो जाता है। दो एक-संयोजक परमाणु

या समूहो के और जुड़ने से द्विबन्ध एकल बन्ध मे बदल जाता है। इस प्रकार कुल मिलाकर चार एक-सयोजक परमाणु या समूह जुड जाते हैं।

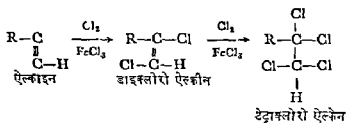
$$-C\equiv C- \; + X_2 \rightarrow -\underset{X}{C}=\underset{X}{C}- \xrightarrow{X_2} -\overset{X}{\underset{X}{C}}-\overset{X}{\underset{X}{C}}-$$

(कार्बन परमाणु sp सकरण अवस्था मे) (कार्बन परमाणु sp^2 सकरण अवस्था मे) (कार्बन परमाणु sp_3 सकरण अवस्था मे)

सामान्यत: त्रिबन्ध द्विबन्ध की अपेक्षा कम सक्रिय होता है क्योकि ऐल्काइन्स के π इलेक्ट्रॉन्स ऐल्कीन्स के π-इलेक्ट्रॉन्स की अपेक्षा इलेक्ट्रोफिलिक अभिकर्मको द्वारा कम प्रभावित होते हैं। -

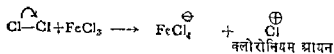
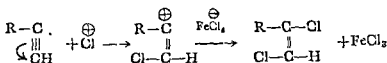
ऐल्कीन्स के असमान ऐल्काइन्स विस्थापन अभिक्रियाएँ भी दर्शाते हैं। त्रिबन्ध के कार्बन से युक्त हाइड्रोजन अम्लीय होती है और इसीलिए विस्थापित होकर धात्विक व्युत्पन्न बनाती है। ऐल्कीन्स ऐसी अभिक्रियाएँ नहीं दर्शातीं।

इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ

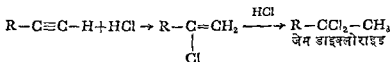
(1) हैलोजेनों से योग—क्लोरीन और ब्रोमीन ऐल्काइन्स के साथ योग कर पहले डाइहैलो ऐल्कीन्स और बाद में टेट्राहैलो ऐल्केन्स बनाती हैं। क्रिया किसी लूइस अम्ल जैसे $FeCl_3$ की उपस्थिति मे होती है।

$$\underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-H} \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} \underset{\text{डाइक्लोरो ऐल्कीन}}{R-C(Cl)=C(Cl)-H} \xrightarrow[FeCl_3]{Cl_2} \underset{\text{टेट्राक्लोरो ऐल्केन}}{R-CCl_2-CCl_2-H}$$

अभिक्रिया की क्रियाविधि—फेरिक क्लोराइड जो एक लूइस अम्ल है क्लोरीन से क्रिया कर एक इलेक्ट्रोफिल, क्लोरोनियम, $\overset{\oplus}{Cl}$ आयन बनाता है। प्राप्त क्लोरोनियम आयन अब त्रिबन्ध से क्रिया कर कार्बोनियम आयन देता है जो $\overset{\ominus}{FeCl_4}$ से क्रिया कर डाइहैलो ऐल्कीन बनाता है।

$$Cl-Cl + FeCl_3 \longrightarrow \overset{\ominus}{FeCl_4} + \underset{\text{क्लोरोनियम आयन}}{\overset{\oplus}{Cl}}$$

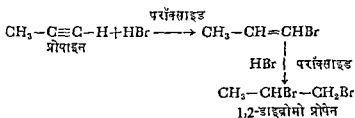
$$R-C\equiv CH + \overset{\oplus}{Cl} \longrightarrow \underset{Cl-C-H}{\overset{\oplus}{R-C}} \xrightarrow{\overset{\ominus}{FeCl_4}} \underset{Cl-C-H}{R-C-Cl} + FeCl_3$$

(2) हैलोजेन अम्लों से योग—ऐल्काइन्स हैलोजेन अम्लों से क्रिया कर जेम डाइहैलाइड बनाती हैं। क्रिया मारकोनीकॉफ के नियमानुसार (देखो अध्याय 7) होती है।

$$R-C\equiv C-H + HCl \rightarrow R-\underset{\underset{Cl}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{HCl} R-CCl_2-CH_3$$

जेम डाइक्लोराइड

परॉक्साइड की उपस्थिति में ऐल्काइन्स जब HBr से क्रिया करती हैं तो अपसामान्य योग होता है और मूलाभ डाइहैलाइड बनाती हैं। परॉक्साइड प्रभाव की क्रियाविधि के लिए अध्याय 7 देखिए।

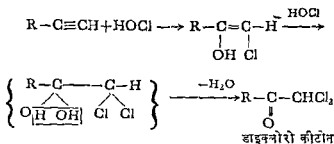
$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv C-H} + HBr \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}} CH_3-CH=CHBr$$

$$\xrightarrow{HBr \,|\, \text{परॉक्साइड}} CH_3-CHBr-CH_2Br$$

1,2-डाइब्रोमो प्रोपेन

(3) हाइपोहैलस अम्लों से योग—खनिज अम्लों की उपस्थिति में हाइपोहैलस अम्ल ऐल्काइन्स से योग कर योगात्मक यौगिक बनाते हैं। क्रिया मारकोनीकॉफ नियमानुसार होती है। उदाहरणार्थ

$$R-C\equiv CH + HOCl \longrightarrow R-\underset{OH}{C}=\underset{Cl}{C}-H \xrightarrow{HOCl}$$

$$\left\{ R-C(OH)(OH)-C(Cl)(Cl)-H \right\} \xrightarrow{-H_2O} R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHCl_2$$

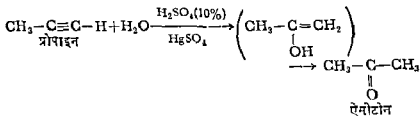
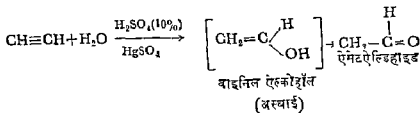
डाइक्लोरो कीटोन

(3) जल से योग (जल-योजन)—जब किसी ऐल्काइन को मर्क्यूरिक सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में तनु H_2SO_4 (10%) विलयन में 70-100° सें० पर प्रवाहित करते हैं तो जल का एक अणु जुड जाता है और कार्बोनिल यौगिक बन

जाते हैं। ऐसीटिलीन से ऐसेटऐल्डिहाइड बनता है एवं उच्च ऐल्काइन से कीटोन्स प्राप्त होते हैं।

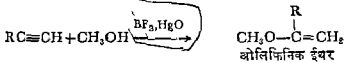
$$CH\equiv CH+H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4(10\%)} \left[CH_2=C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right] \rightarrow CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$$

वाइनिल ऐल्कोहॉल (अस्थाई) ऐसेटऐल्डिहाइड

$$\underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3-C\equiv C-H}+H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4(10\%)} \left(CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=CH_2\right) \longrightarrow CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

ऐसीटोन

(4) **ऐल्कोहॉल और अम्लों से योग**—सामान्य परिस्थितियों में ऐल्कोहॉल और कार्बोक्सिलिक अम्ल ऐल्काइन्स से अभिक्रिया नहीं करते, लेकिन BF_3 और HgO की उपस्थिति में सरलता से अभिक्रिया करते हैं। ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से ओलिफिनिक ईथर बनते हैं जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल से ओलिफिनिक एस्टर बनते हैं। क्रियाएँ मारकोनीकॉफ नियम के अनुसार होती हैं।

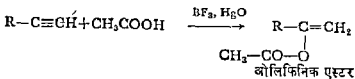
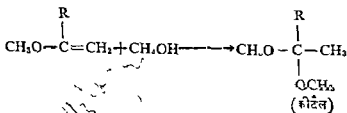
$$RC\equiv CH+CH_3OH \xrightarrow{BF_3,HgO} CH_3O-\overset{R}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

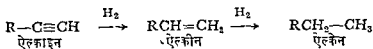
ओलिफिनिक ईथर

यह क्रिया क्षार की उपस्थिति में इसी पद तक होती है अन्यथा CH_3OH का एक अणु और जुड जाता है और एक सतृप्त यौगिक (कीटैल) बन जाता है।

$$CH_3O-\overset{R}{\overset{|}{C}}=CH_2+CH_3OH \longrightarrow CH_3O-\overset{R}{\overset{|}{\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

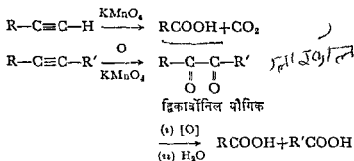
(कीटैल)

$$R-C\equiv CH+CH_3COOH \xrightarrow{BF_3,\ HgO} R-\underset{CH_3-CO-O}{\underset{|}{C}}=CH_2$$

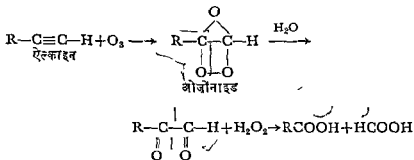
ओलिफिनिक एस्टर

(5) **हाइड्रोजन से योग**—ऐल्काइन्स हाइड्रोजन से संयोग कर पहले ऐल्कीन्स और बाद मे ऐल्केन्स मे परिवर्तित हो जाती हैं। पैलेडियम उत्प्रेरक की उपस्थिति मे क्रिया ऐल्कीन्स पर ही समाप्त हो जाती है।

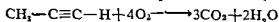
$$\underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv CH} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{ऐल्कीन}}{RCH=CH_2} \xrightarrow{H_2} \underset{\text{ऐल्केन}}{RCH_2-CH_3}$$

(6) **क्षारीय पोटैशियम परमैंगनेट से अभिक्रिया**—ऐल्काइन्स का त्रिबन्ध जलीय $KMnO_4$ से शीघ्रता से क्रिया कर द्विकार्बोनिल यौगिक बनाता है जो ऑक्सीकृत होकर कार्बोक्सिलिक अम्लो मे परिवर्तित हो जाता है।

$$R-C\equiv C-H \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH+CO_2$$

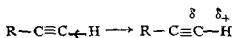
$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[KMnO_4]{O} \underset{\text{द्विकार्बोनिल यौगिक}}{R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'} \xrightarrow[(ii)\ H_2O]{(i)\ [O]} RCOOH+R'COOH$$

(7) **ओजोन से क्रिया**—ऐल्काइन्स पहले ओजोन से संयोग कर ओजोनाइड बनाती हैं जो खनिज अम्लो की उपस्थिति मे जल-अपघटित होकर डाइकीटोन बनाते है। डाइकीटोन्स अभिक्रिया मे उत्पन्न H_2O_2 से ऑक्सीकृत होकर अम्ल बनाते हैं

$$\underset{\text{ऐल्काइन}}{R-C\equiv C-H}+O_3 \longrightarrow \underset{\text{ओजोनाइड}}{R-C(O)(O-O)C-H} \xrightarrow{H_2O}$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H+H_2O_2 \rightarrow RCOOH+HCOOH$$

(8) **दहन**—अन्य हाइड्रोकार्बनो की भांति ऐल्काइन्स भी वायु और ऑक्सीजन की उपस्थिति मे जल कर CO_2 और जल बनाती हैं।

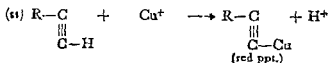
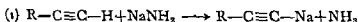
$$CH_3-C\equiv C-H+4O_2 \longrightarrow 3CO_2+2H_2O$$

(9) **अन्तस्थ ऐसीटिलीनों (Terminal Acetylenes) के अम्लीय गुण**—अन्तस्थ ऐसीटिलीन्स वे ऐसीटिलीन हैं जिनमे त्रिबन्ध कार्बन शृंखला के एक सिरे पर

उपस्थित होता है अर्थात् सिरे वाले त्रिबन्ध युक्त कार्बन परमाणु पर एक हाइड्रोजन परमाणु जुड़ा रहता है। उदाहरणार्थ, $R-C\equiv C-H$ एक अन्तस्थ ऐसीटिलीन है। ऐसी ऐसीटिलीन्स अम्लीय प्रकृति की होती हैं। यह गुण ऐल्काइन में ऐसीटिलीनी कार्बन के *sp* संकरण की अवस्था में रहने के कारण होता है। यह तुम अध्याय 2 में पढ़ ही चुके हो कि यदि बन्ध में *s* लक्षण अधिक होता है तो विद्युत्-ऋणता भी अधिक होती है अर्थात् इलेक्ट्रॉन न्यूक्लिअस के उतने ही अधिक समीप रहते हैं। इसके फलस्वरूप बन्ध का इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन की अपेक्षा कार्बन के अधिक समीप होगा जिससे $\equiv C-H$ बन्ध का ध्रुवीकरण हो जावेगा और कार्बन पर आंशिक ऋणावेश व हाइड्रोजन पर आंशिक धनावेश आ जावेगा।

$$R-C\equiv C\leftarrow H \longrightarrow R-C\equiv \overset{\delta}{C}-\overset{\delta_+}{H}$$

इस प्रकार जब किसी भी अन्तस्थ ऐसीटिलीन को सोडामाइड, अमोनियामय क्यूप्रस क्लोराइड और सिल्वर नाइट्रेट विलयन में प्रवाहित करते हैं तो सोडियम ऐल्काइनाइड, कापर ऐलकाइनाइड (लाल अवक्षेप) और सिल्वर ऐलकाइनाइड (श्वेत अवक्षेप) प्राप्त होते हैं।

(i) $R-C\equiv C-H+NaNH_2 \longrightarrow R-C\equiv C-Na+NH_3$

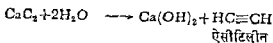
(ii) $R-C\equiv C-H + Cu^+ \longrightarrow R-C\equiv C-Cu + H^+$ (red ppt.)

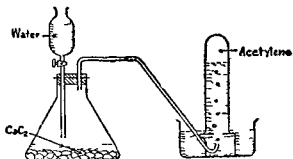
(iii) $R-C\equiv C-H+Ag^+ \longrightarrow R-C\equiv C-Ag+H^+$

कुछ व्यक्तिगत सदस्य

ऐसीटिलीन (Acetylene) या एथाइन (Ethyne), C_2H_2

बनाने की विधियाँ यह निम्नांकित विधियों से तैयार की जाती है—

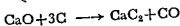
(1) **कैल्सियम कार्बाइड और जल की अभिक्रिया द्वारा**—जब जल कैल्सियम कार्बाइड से क्रिया करता है, तो ऐसीटिलीन प्राप्त होती है।

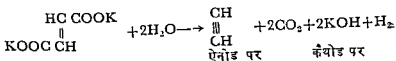
$$CaC_2+2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{HC\equiv CH}$$

ऐसीटिलीन बनाने में प्रयुक्त आरेख (diagram) चित्र 8.1 में दिखाया गया है। फ्लास्क में लिए गए चूर्णित CaC_2 पर बिन्दुपाती कीप (dropping funnel) से जल डाला जाता है। इस प्रकार निकली गैस को जल के हटाव को

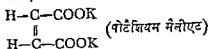
विधि से एकत्रित कर लेते है क्योंकि यह वायु के साथ विस्फोटक मिश्रण बनाते हैं अत कभी कभी यदि फ्लास्क की वायु तेल गैस से प्रतिस्थापित कर दी जाय, तो यह लाभप्रद रहता है।

चित्र 8 1 कैल्सियम कार्बाइड से ऐसीटिलीन बनाना

CaC_2 से तैयार की गई ऐसीटिलीन सूक्ष्माश मे फास्फिन (PH_3) हाइड्रोजन सल्फाइड (H_2S), आर्सीन (AsH_3) अमोनिया (NH_3) आदि की अशुद्धियाँ रखती है। तकनीकी कार्यों के लिए आवश्यक ऐसीटिलीन आरम्भ मे जल माजन (scrubbing with water) द्वारा इन अशुद्धियो से मुक्त की जाती है। इस प्रक्रम से अधिकाश अशुद्धियाँ हट जाती हैं और अधिक शोधन के लिए यह अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ विलयन के माजको (scrubbers) म प्रवाहित की जाती है। इस अभिक्रिया मे PH_3 अवाष्पशील फास्फोरिक अम्ल मे (उपचयन द्वारा) बदल जाती है NH_3 अम्ल द्वारा उदासीन हो जाती है और AsH_3 आर्सीनियस सल्फाइड के रूप में अवक्षपित हो जाती है।

क्योंकि CaC_2 विद्युत भट्टी मे कोक और CaO के मिश्रण को 2500 3000° सें० तक गम करने से आसानी से प्राप्त होता है अत उपरोक्त विधि व्यापारिक निर्माण मे अनुप्रयोजित होती है।

$$CaO+3C \longrightarrow CaC_2+CO$$

(2) मलेइक (Maleic) अम्ल या फ्यूमेरिक (Fumaric) अम्ल के Na या K लवणो के वद्युत अपघटन द्वारा—जब फ्यूमेरिक अम्ल के K लवण का वैद्युत अपघटन करते हैं तो ऐसीटिलीन और CO_2 ऐनोड पर तथा K कैथोड पर मुक्त होते हैं।

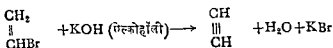
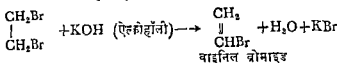
$$\begin{matrix} HC\,COOK \\ \| \\ KOOC\,CH \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{ऐनोड पर}}{\begin{matrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{matrix}} + 2CO_2 + \underset{\text{कैथोड पर}}{2KOH+H_2}$$

इसी प्रकार Na या K मैलीएट के साथ भी अभिक्रियाएँ होती हैं।

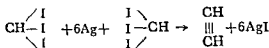
$$\begin{matrix} H-C-COOK \\ \| \\ H-C-COOK \end{matrix} \quad \text{(पोटैशियम मैलीएट)}$$

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि पहले दी जा चुकी है।

(3) एथिलीन ब्रोमाइड पर ऐल्कोहॉली KOH विलयन की क्रिया द्वारा—यह अभिक्रिया दो पदों में होती है।

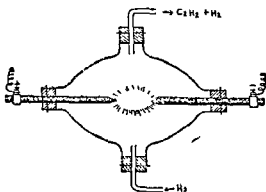
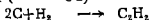
$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + H_2O + KBr$$

वाइनिल ब्रोमाइड

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + H_2O + KBr$$

(4) आयोडोफार्म को रजत चूर्ण के साथ गर्म करने पर—

$$CH \begin{matrix} / I \\ - I \\ \backslash I \end{matrix} + 6Ag + \begin{matrix} I \backslash \\ I - \\ I / \end{matrix} CH \rightarrow \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 6AgI$$

आयोडोफॉर्म

(5) तत्वों से संश्लेषण (Synthesis from its Elements)—हाइड्रोजन के वातावरण में दो कार्बन इलेक्ट्रोड्स के बीच विद्युत्-आर्क पैदा करने से यह गैस अपने तत्वों से संश्लिष्ट की जा सकती है। ताप लगभग 2500° सें० रखा जाता है। प्राप्ति बहुत कम होती है (देखो चित्र 8 2)।

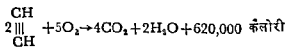
$$2C + H_2 \longrightarrow C_2H_2$$

चित्र 8·2. ऐसीटिलीन का संश्लेषण

गुण : भौतिक—शोधित अवस्था में कुछ-कुछ मीठी गंध वाली या रंगहीन गैस है। ऐसीटिलीन ज्वालकों की बुरी गंध का कारण इसमें उपस्थित फॉस्फिन है।

वायु मे यह घूमिल ज्वाला के साथ जलती है। कम ताप और अधिक दाब पर यह रगहीन द्रव मे द्रवीभूत हो जाती है। द्रवित ऐसीटिलीन अत्यन्त विस्फोटक होती है अत यह सरलता से परिवहन (transport) नही की जा सकती। अधिक दाब पर एकत्रित ऐसीटिलीन का कार्बन और हाइड्रोजन मे विस्फोटन हो जाता है ($H-C \equiv C-H \rightarrow 2C + H_2$)। इसके विपरीत यदि अधिक दाब पर इसे ऐसीटोन के साथ एकत्रित किया जाय, तो विस्फोटन नहीं होता। ऐसीटोन अपने आयतन की 25 गुणित ऐसीटिलीन, 15° सें० और सामान्य दाब पर, अवशोषित करता है। अतः दाब की वृद्धि के साथ ऐसीटोन मे ऐसीटिलीन भी अधिक घुलगी। उदाहरणार्थ, 12 वायुमडल दाब पर ऐसीटोन अपने आयतन की $12 \times 15 = 300$ गुणित ऐसीटिलीन शोषित करेगा। गैस के इस गुण (ऐसीटोन मे विलेयता) के कारण ही इसे अधिक दाब पर, इस्पात के सिलिण्डरो मे जो कि सपीडित (compressed) कोयले की घूल के गुटको (briquettes) (जो कि पर्याप्त मात्रा मे ऐसीटोन से भीगे होते हैं) से भरे होते हैं, इकट्ठा करने मे प्रयुक्त होता है। व्यापारिक कार्यों के लिए इस प्रकार एकत्रित C_2H_2 दाब कम करते ही निकलने लगती है।

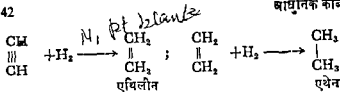
रासायनिक—त्रिबन्ध की उपस्थिति के कारण यह एथिलीन (C_2H_4) से अधिक असतृप्त है एव दो या चार एक-सयोजक परमाणुओं या उनके समूहो से योगात्मक-उत्पाद बनाती है। ऐल्काइन्स मे ऐल्कीन्स की भाँति इलेक्ट्रोफिलिक योग होता है। क्रियाविधि उसी प्रकार है जैसा कि ऐल्कीन्स के अन्तर्गत दी गई है।

(1) **ऑक्सीजन मे दहन**—C_2H_2 एव O_2 का मिश्रण, निश्चित अनुपात मे अति तीव्र ज्वाला के साथ जलता है और CO_2 तथा H_2O क्रियाफल बनते है।

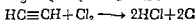
$$2\begin{matrix}CH\\|||\\CH\end{matrix} + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O + 620,000 \text{ कैलोरी}$$

यह ज्वाला "ऑक्सी-ऐसीटिलीन ज्वाला" कही जाती है। इस ज्वाला का ताप लगभग 3500° सें० होता है। इस ताप पर लगभग सभी वस्तुएँ द्रवित हो जाती हैं। साधारणतया उद्योग मे काम मे आने वाली एक प्रकार की ऑक्सी ऐसीटिलीन टार्च सलग्न चित्र 8 3 मे दिखाई गई है।

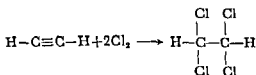
चित्र 8 2. ऑक्सी-ऐसीटिलीन टॉर्च

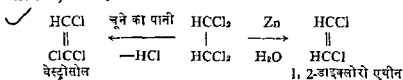
(2) **हाइड्रोजन के साथ योग**—निकल या प्लैटिनम ब्लैक के बरीक चूर्ण आदि उत्प्रेरको की उपस्थिति मे कक्ष ताप पर ही यह H_2 से सयोग कर एथेन बनाती है। अभिक्रिया दो पदो मे होती है।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{एथिलीन}}{\begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{matrix}} \quad ; \quad \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{matrix} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{एथेन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}}$$

यदि हाइड्रोजनीकरण Pb-उत्प्रेरक की उपस्थिति मे हाइड्रोजन की परिकलित मात्रा के साथ किया जाय, तो मध्यवर्ती उत्पाद एथिलीन अच्छी मात्रा में प्राप्त किया जा सकता है।

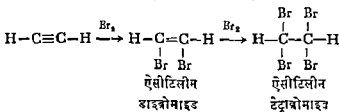
(3) **हैलोजेन के साथ योग**—(क) क्लोरीन के साथ यह गैस विस्फोट के साथ शीघ्रता से सयुक्त होती है तथा C व HCl बनाती है।

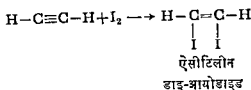
$$HC\equiv CH + Cl_2 \longrightarrow 2HCl + 2C$$

लेकिन कीजेलगूर (Kieselguhr) जैसे उत्प्रेरकों की उपस्थिति मे एक योगात्मक उत्पाद-एसीटिलीन टट्राक्लोराइड बनता है जिसे उद्योग मे वेस्ट्रान (westron) कहते हैं।

$$H-C\equiv C-H + 2Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिलीन टेट्राक्लोराइड}}{H-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-H}$$

वेस्ट्रान को जिंक के साथ गर्म करने पर 1, 2-डाइक्लोरो एथीन तथा चूने के पानी के साथ गर्म करने पर ट्राइक्लोरो एथीन (औद्योगिक नाम वेस्ट्रोसोल, westrosol) बनती है।

$$\underset{\text{वेस्ट्रोसोल}}{\begin{matrix} HCCl \\ || \\ ClCCl \end{matrix}} \xleftarrow[-HCl]{\text{चूने का पानी}} \begin{matrix} HCCl_2 \\ | \\ HCCl_2 \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{Zn} \underset{\text{1, 2-डाइक्लोरो एथीन}}{\begin{matrix} HCCl \\ || \\ HCCl \end{matrix}}$$

ये सभी क्लोरोनीकृत हाइड्रोकार्बन सेलुलोस ऐसीटेट के विलायकों के रूप मे काम मे लाये जाते हैं

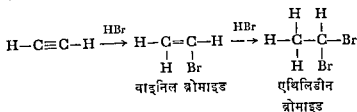
(ख) ब्रोमीन दो पदों में कम तीव्रता से सयुक्त होती है और ऐसीटिलीन डाइब्रोमाइड और ऐसीटिलीन टेट्राब्रोमाइड बनाती है।

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{ऐसीटिलीन डाइब्रोमाइड}}{H-\underset{\underset{Br}{|}}{C}=\underset{\underset{Br}{|}}{C}-H} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{ऐसीटिलीन टेट्राब्रोमाइड}}{H-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}-\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}-H}$$

(ग) एथिल ऐल्कोहॉल के विलयन मे आयोडीन ऐसीटिलीन से युक्त होकर डाइ-आयोडाइड बनाती है।

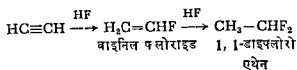
$$H-C\equiv C-H+I_2 \longrightarrow \underset{\substack{|\\I}}{H-C}=\underset{\substack{|\\I}}{C}-H$$

ऐसीटिलीन
डाइ-आयोडाइड

(4) हैलोजेन अम्लों से योग—यह HF, HCl, ($CuCl_2$ या $HgCl_2$ उत्प्रेरक की उपस्थिति मे) HBr व HI से सयोग कर पहले वाइनिल हैलाइड और बाद मे ऐथिलिडीन हैलाइड बनाती है। अभिक्रिया दो पदो में होती है एव योगज-यौगिक मारकोनीकॉफ नियमानुसार बनता है। (क्रियाविधि का वर्णन ऐल्कीन्स के अध्याय मे किया गया है)। क्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है : HI>HBr >HCl>HF। उदाहरणार्थ, HBr से सयुक्त होकर ऐसीटिलीन पहले वाइनिल-ब्रोमाइड और बाद मे एथिलिडीन ब्रोमाइड बनाती है।

$$H-C\equiv C-H \xrightarrow{HBr} \underset{\substack{|\\H}}{H-C}=\underset{\substack{|\\Br}}{C}-H \xrightarrow{HBr} H-\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\H}}{C}}-\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\Br}}{C}}-Br$$

वाइनिल ब्रोमाइड   एथिलिडीन ब्रोमाइड

ऐसीटिलीन अनार्द्र हाइड्रोजन फ्लोराइड से क्रिया कर वाइनिल फ्लोराइड और अन्त मे 1, 1-डाइफ्लोरो एथेन बनाती है।

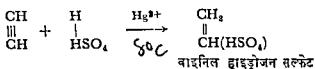
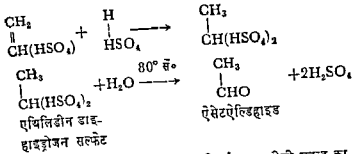
$$HC\equiv CH \xrightarrow{HF} H_2C=CHF \xrightarrow{HF} CH_3-CHF_2$$

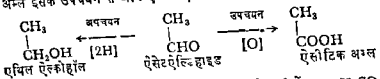
वाइनिल फलोराइड   1, 1-डाइफ्लोरो एथेन

(5) जल से योग—मर्क्यूरिक सल्फेट उत्प्रेरक की उपस्थिति मे जब तनु H_2SO_4 के विलयन मे 80° से० पर ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाती है तो जल का एक अणु इसमे जुड जाता है और ऐसेटऐल्डिहाइड बनता है। योग मारकोनीकॉफ नियमानुसार होता है।

$$\begin{matrix}CH\\|||\\CH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\HSO_4\end{matrix} \xrightarrow[80C]{Hg^{2+}} \begin{matrix}CH_2\\||\\CH(HSO_4)\end{matrix}$$

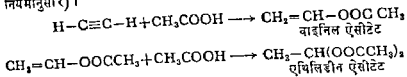
वाइनिल हाइड्रोजन सल्फेट

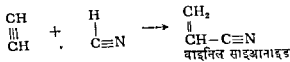
$$CH_2{=}CH(HSO_4) + H{-}HSO_4 \longrightarrow CH_3{-}CH(HSO_4)_2$$

$$\underset{\text{एथिलिडीन डाइ-हाइड्रोजन सल्फेट}}{CH_3{-}CH(HSO_4)_2} + H_2O \xrightarrow{80^\circ \text{ सें०}} \underset{\text{ऐसेटऐल्डिहाइड}}{CH_3{-}CHO} + 2H_2SO_4$$

ऐसीटिलीन का ऐसेटऐल्डिहाइड में परिवर्तन तकनीकी महत्व का है, क्योंकि महत्त्वपूर्ण यौगिकों के निर्माण के लिए यह आरम्भिक पदार्थ है। उदाहरणार्थ—ऐसीटिक अम्ल इसके उपचयन से और एथिल ऐल्कोहॉल इसके अपचयन से बनते हैं।

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3{-}CH_2OH} \xleftarrow[\text{[2H]}]{\text{अपचयन}} \underset{\text{ऐसेटऐल्डिहाइड}}{CH_3{-}CHO} \xrightarrow[\text{[O]}]{\text{उपचयन}} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3{-}COOH}$$

(6) ऐसीटिक अम्ल के साथ योग—जब C_2H_2 को 80° सें० पर $HgSO_4$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में CH_3COOH में प्रवाहित करते हैं, तो वाइनिल ऐसीटेट और एथिलिडीन ऐसीटेट प्राप्त होते हैं। अभिक्रिया दो पदों में होती है (मारकोनीकॉफ के नियमानुसार)।

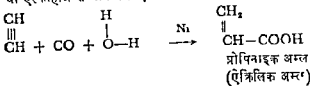
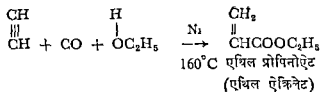
$$H{-}C{\equiv}C{-}H + CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{वाइनिल ऐसीटेट}}{CH_2{=}CH{-}OOC\,CH_3}$$

$$CH_2{=}CH{-}OOCCH_3 + CH_3COOH \longrightarrow \underset{\text{एथिलिडीन ऐसीटेट}}{CH_3{-}CH(OOCCH_3)_2}$$

(7) हाइड्रोजन साइआनइड से योग—ऐसीटिक अम्ल की भाँति HCN भी ऐसीटिलीन से योग कर वाइनिल साइआनाइड बनाता है।

$$CH{\equiv}CH + H{-}C{\equiv}N \longrightarrow \underset{\text{वाइनिल साइआनाइड}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N}$$

(8) कार्बोनिलीकरण—(कार्बन मोनाक्साइड और जल अथवा ऐल्कोहॉल का योग)—ऐसीटिलीन निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति में कार्बन मोनाक्साइड और जल या ऐल्कोहॉल से योग पर ऐक्रिलिक अम्ल या उसका एस्टर बनाती है।

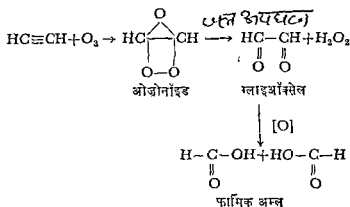
$$CH{\equiv}CH + CO + H{-}O{-}H \xrightarrow{Ni} \underset{\substack{\text{प्रोपिनाइक अम्ल} \\ \text{(ऐक्रिलिक अम्ल)}}}{CH_2{=}CH{-}COOH}$$

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + CO + \begin{matrix} H \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow[160^\circ C]{N_i} \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

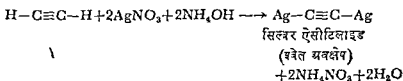
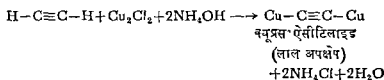
एथिल प्रोपिनोएट
(एथिल ऐक्रिनेट)

(9) **ओज़ोन से योग**—यह O_3 के एक अणु से युक्त होकर ओज़ोनाइड बनाती है। ओज़ोनाइड जल-अपघटन से ग्लाइऑक्सेल बनाती है जो कि अभिक्रिया में ही निर्मित H_2O_2 से फॉर्मिक अम्ल में उपचित हो जाता है।

$$HC{\equiv}CH + O_3 \rightarrow \underset{\text{ओज़ोनाइड}}{HC\overset{O}{\frown}CH \atop O{-}O} \xrightarrow{\text{जल अपघटन}} \underset{\text{ग्लाइऑक्सेल}}{\begin{matrix} HC-CH \\ \| \quad \| \\ O \quad O \end{matrix}} + H_2O_2$$

$$\downarrow [O]$$

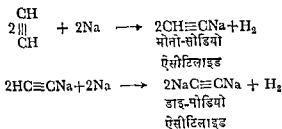
$$\underset{\text{फार्मिक अम्ल}}{\begin{matrix} H-C-OH \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} HO-C-H \\ \| \\ O \end{matrix}}$$

(10) **ऐसीटिलाइडों का बनाना**—(क) जब C_2H_2 को अमोनियामय Cu_2Cl_2 या $AgNO_3$ के विलयन में प्रवाहित करते हैं, तो सगत ऐसीटिलाइडों का अवक्षेपण होता है।

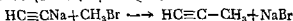
$$H-C{\equiv}C-H + Cu_2Cl_2 + 2NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{क्यूप्रस ऐसीटिलाइड (लाल अपक्षेप)}}{Cu-C{\equiv}C-Cu} + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

$$H-C{\equiv}C-H + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow \underset{\text{सिल्वर ऐसीटिलाइड (श्वेत अवक्षेप)}}{Ag-C{\equiv}C-Ag} + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

ये ऐसीटिलाइड निर्जल (शुष्क) अवस्था में गर्म किए जाने या आहत होने पर अत्यन्त विस्फोटक होते हैं।

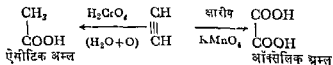
(ख) जब C_2H_2 गैस को गर्म Na पर प्रवाहित करते है, तो पहले मोनो और बाद मे डाइ-सोडियो-ऐसीटिलाइड प्राप्त होते है।

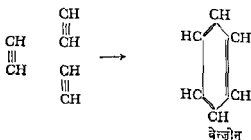
$$2\,\overset{CH}{\underset{CH}{|||}} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{मोनो-सोडियो ऐसीटिलाइड}}{2CH{\equiv}CNa + H_2}$$

$$2HC{\equiv}CNa + 2Na \longrightarrow \underset{\text{डाइ-सोडियो ऐसीटिलाइड}}{2NaC{\equiv}CNa + H_2}$$

सोडियम ऐसीटिलाइड ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर उच्च सजात बनाता है।

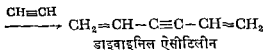
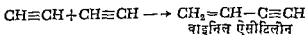
$$HC{\equiv}CNa + CH_3Br \longrightarrow HC{\equiv}C{-}CH_3 + NaBr$$

यह ऐसीटिलीन गैस का विलक्षण गुण है कि त्रिबन्ध C-परमाणु से सलगित हाइड्रोजन अम्लीय स्वभाव की होती है और धातुओं से प्रतिस्थापित हो जाती है (ऐल्कीन्स से असमानता)।

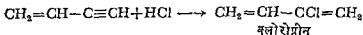
(11) उपचयन—क्षारीय $KMnO_4$ इसे ऑक्सेलिक अम्ल मे तथा क्रोमिक अम्ल (H_2CrO_4) इसे ऐसीटिक अम्ल मे उपचित करता है।

$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}} \xleftarrow[(H_2O+O)]{H_2CrO_4} \overset{CH}{\underset{CH}{|||}} \xrightarrow[KMnO_4]{\text{क्षारीय}} \underset{\text{ऑक्सेलिक अम्ल}}{\overset{COOH}{\underset{COOH}{|}}}$$

(12) बहुलकीकरण (Polymerisation)—ऐसीटिलीन को जब 600° सें० पर लाल गर्म लोहे या क्वार्ट्ज की नली मे प्रवाहित किया जाता है, तो यह बेन्ज़ीन मे बहुलकीकृत हो जाती है। C_2H_2 के तीन अणु सयुक्त होकर बेन्ज़ीन, जो एक महत्वपूर्ण चक्रीय सरचना है, इसका एक अणु बनाते है।

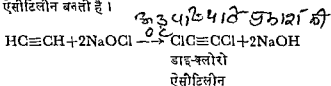
$$3\;\overset{CH}{\underset{CH}{|||}} \longrightarrow \underset{\text{बेन्ज़ीन}}{C_6H_6}$$

जब ऐसीटिलीन को अमोनियम क्लोराइड मिश्रित क्यूप्रस क्लोराइड के विलयन मे प्रवाहित किया जाता है तो पहले वाइनिल ऐसीटिलीन और बाद मे डाइ वाइनिल ऐसीटिलीन बनती है।

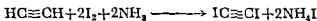
$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \longrightarrow \underset{\text{वाइनिल ऐसीटिलीन}}{CH_2=CH-C\equiv CH}$$

$$\xrightarrow{CH\equiv CH} \underset{\text{डाइवाइनिल ऐसीटिलीन}}{CH_2=CH-C\equiv C-CH=CH_2}$$

वाइनिल ऐसीटिलीन हाइड्रोजन क्लोराइड से क्रिया कर क्लोरोप्रीन बनाती है जो शीघ्र ही बहुलकीकृत होकर एक रबड जैसा पदार्थ, निओप्रीन बनाती है।

$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोप्रीन}}{CH_2=CH-CCl=CH_2}$$

(13) ऐसीटिलीन की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ .

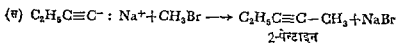
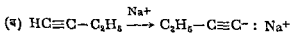
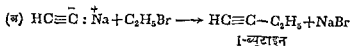
यदि उचित परिस्थितियाँ रखी जाएँ, तो ऐसीटिलीन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दिखाती है। *वायु और प्रकाश की अनुपस्थिति में व 0° सें० पर सोडियम हाइपोक्लोराइट* विलयन में से जब ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाती है, तब ऐसीटिलीन के हाइड्रोजन परमाणुओं का क्लोरीन के परमाणुओं द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है और डाइक्लोरो ऐसीटिलीन बनती है।

$$HC\equiv CH + 2NaOCl \longrightarrow \underset{\text{डाइ-क्लोरो ऐसीटिलीन}}{ClC\equiv CCl} + 2NaOH$$

इसी प्रकार यदि द्रवित अमोनिया में बने आयोडीन के विलयन में ऐसीटिलीन प्रवाहित की जाए तो डाइआयोडो ऐसीटिलीन बनता है।

$$HC\equiv CH + 2I_2 + 2NH_3 \longrightarrow IC\equiv CI + 2NH_4I$$

केवल वे ऐल्काइन्स ही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दर्शाते है जिनके अन्त में $\equiv CH$ होता है (देखो भारी धातु ऐसीटिलाइड और ऐल्कली ऐसीटिलाइड का बनना)।

(अ) $HC\equiv\bar{C}:\overset{+}{Na} + C_2H_5Br \longrightarrow \underset{\text{1-ब्यूटाइन}}{HC\equiv C-C_2H_5} + NaBr$

(ब) $HC\equiv C-C_2H_5 \xrightarrow{Na+} C_2H_5-C\equiv C^- : Na^+$

(स) $C_2H_5C\equiv C^- : Na^+ + CH_3Br \longrightarrow \underset{\text{2-पेन्टाइन}}{C_2H_5C\equiv C-CH_3} + NaBr$

2-पेन्टाइन कोई प्रतिस्थापन अभिक्रिया नही दिखाती क्योंकि उसमे कोई अन्तिम $\equiv CH$ समूह नही है।

उपयोग—ऐसीटिलीन निम्न कार्यों मे उपयोग मे आती है :

(1) लैम्पों तथा घरो मे रोशनी के काम मे आती है।

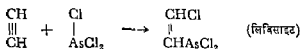
(2) ऑक्सी-ऐसीटिलीन ज्वाला के रूप मे यह धातुओं को काटने और जोडने के काम मे लाई जाती है।

(3) सीमित वायु मे जलाकर लैम्प-ब्लैक बनाया जाता है जिसका स्याही बनाने के काम में उपयोग होता है।

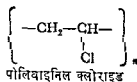
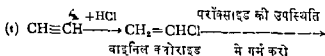
(4) कृत्रिम रबड 'नियोप्रीन' बनाने के काम मे लाई जाती है। इसका विस्तार मे वर्णन रासायनिक गुणो मे बहुलकीकरण के अन्तर्गत दिया गया है।

(5) वृहत् मात्रा मे ऐसेटऐल्डिहाइड इसी कारण से बनाया जाता है, जिससे ऐल्कोहॉल व ऐसीटिक अम्ल भी तैयार किये जा सकते हैं।

(6) यह लिविसाइट गैस बनाने के काम मे आती है जो बहुत जहरीली होने के कारण युद्ध मे काम आती है।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ AsCl_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHCl \\ || \\ CHAsCl_2 \end{matrix} \quad \text{(लिविसाइट)}$$

(7) कृत्रिम विधि से फल पकाने के काम आती है।

(8) यह पोलिवाइनिल क्लोराइड (P.V.C.), पोलिऐक्रिलो नाइट्राइल (ऐक्रिलॉन या आर्लान), पोलि-वाइनिल ऐसीटेट आदि बहुलको के बनाने मे काम आती है जो उद्योग मे बहुत ही उपयोगी हैं।

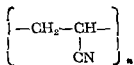
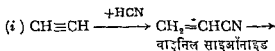
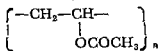
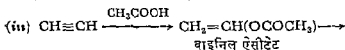
$$\text{(i)}\ CH\equiv CH \xrightarrow{+HCl} \underset{\text{वाइनिल क्लोराइड}}{CH_2=CHCl} \xrightarrow[\text{मे गर्म करो}]{\text{परॉक्साइड की उपस्थिति}} \left[\begin{matrix} -CH_2-CH- \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ Cl \end{matrix} \right]_n$$

पोलिवाइनिल क्लोराइड

पोलिवाइनिल क्लोराइड तारो के विद्युत्रोधन करने, बरसाती कोट बनाने और साँचे मे ढली वस्तुएँ आदि बनाने के काम आती है।

$$(i)\ CH\equiv CH \xrightarrow{+HCN} CH_2{=}CHCN \longrightarrow$$
वाइनिल साइआॅनाइड

$$\left[-CH_2-\underset{CN}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$
पोलिवाइनिल साइआनाइड
(ऐक्रिलॉन या आर्लान)

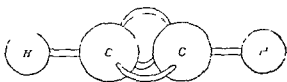
यह कपडे बनाने के काम आता है।

$$(iii)\ CH\equiv CH \xrightarrow{CH_3COOH} CH_2{=}CH(OCOCH_3) \longrightarrow$$
वाइनिल ऐसीटेट

$$\left[-CH_2-\underset{OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$
पोलिवाइनिल ऐसीटेट

ये इमल्शन वार्निश तथा लकडी, कागज, काच आदि के लिए आसंजक (adhesive) बनाने के काम आती है।

ऐसीटिलीन के संचरना सूत्र—इसके आणविक व इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप नीचे दिखाए गए हैं।

$$H-C\equiv C-H$$

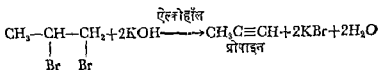
H · C . C : H
इलेक्ट्रॉनिक प्रतिरूप

चित्र 8·4. C_2H_2 का आणविक प्रतिरूप

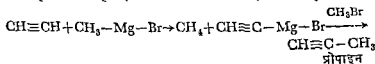
प्रोपाइन, मेथिल ऐसीटिलीन, C_3H_4

बनाने की विधियां—(1) *मोनोसोडियम ऐसीटिलाइड से*—जब मोनोसोडियम ऐसीटिलाइड की मेथिल ब्रोमाइड से अभिक्रिया कराते हैं तो मेथिल ऐसीटिलीन बन जाती है।

$$CH\equiv CH+Na \xrightarrow[NH_3]{\text{द्रव}} CH\equiv CNa \xrightarrow{CH_3Br} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH\equiv C\ CH_3}$$

(2) प्रोपेन के जेम या मूनाभ डाइहैलाइड से ऐल्कोहॉली KOH की क्रिया द्वारा—

$$\underset{\substack{|\\Br}}{CH_3-CH}-\underset{\substack{|\\Br}}{CH_2}+2KOH \xrightarrow{\text{ऐल्कोहॉल}} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH_3C\equiv CH}+2KBr+2H_2O$$

(3) **ग्रीन्यार अभिकर्मक पर ऐसीटिलीन की क्रिया द्वारा**—जब ऐसीटिलीन की ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया कराते है तो पहले मध्यवर्ती मैग्नीशियम सकर यौगिक बनता है जो मेथिल हैलाइड से अभिक्रिया कर प्रोपाइन बनाता है।

$$CH\equiv CH+CH_3-Mg-Br \rightarrow CH_4+CH\equiv C-Mg-Br \xrightarrow{CH_3Br} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH\equiv C-CH_3}$$

गुण : भौतिक—यह एक रगहीन गैस है जिसका क्वथनाक $-32{\cdot}2°$ सें० है।

रासायनिक—इसके रासायनिक गुण ठीक उसी प्रकार हैं जैसा कि ऐल्काइन्स के सामान्य गुणो के अन्तर्गत दिए गए हैं।

ब्यूटाइन्स, C_4H_6—ब्यूटाइन्स के दो समावयवी होते है, 1-ब्यूटाइन और 2-ब्यूटाइन। इन समावयवियों के सरचनात्मक सूत्र एव क्वथनाक अध्याय के आरम्भ मे दिए गए हैं।

बनाने की विधिया—इसके लिए एल्काइन्स के बनाने की सामान्य विधियां देखो।

गुण—इसके रासायनिक गुण भी वही हैं जो ऐल्काइन्स के सामान्य गुणो के अन्तर्गत दिए गए हैं।

पुनरावर्तन

ऐसीटिलीन के बनाने की विधियां

ऐसीटिलीन के गुण

दहन
CO_2+H_2O
ऑक्सीकरण
हाइड्रोजन से योग
$C_2H_4 \xrightarrow[Ni]{H_2} C_2H_6$
Ni
क्लोरीनीकरण
C+2HCl
सूर्य के सीधे प्रकाश में
क्लोरीन से योग
$CHCl_2$
$CHCl_2$
(ऐसीटिलीन टेट्राक्लोराइड)
कोजेलगूर
ब्रोमीन से योग
CHBr
CHBr
ऐसीटिलीन
डाइब्रोमाइड
$CHBr_2$
$CHBr_2$
ऐसीटिलीन
टेट्राब्रोमाइड
C_2H_2
ऐसीटिलीन
आयोडीन से योग
CHI
CHI
ऐल्कोहॉल में
एसीलिटीन डाइआयोडाइड
हैलोजेन अम्लों से योग
HX(HF, HCl, HBr, HI)
CH_2
CHX
वाइनिल
हैलाइड
CH_3
CHX_2
एथिलिडीन
डाइ-हैलाइड
$20\%H_2SO_4, HgSO_4$
80° सें०
CH_3CHO
ऐसेटऐल्डिहाइड
ऐसीटिक अम्ल से योग
$HgSO_4$, 60°C
CH_2
$CHOOCCH_3$
वाइनिल ऐसीटेट
CH_3
$CH(OOCCH_3)_2$
एथिलिडीन डाइ-ऐसीटेट
ओजोन
O
CH—CH
O—O
(ऐसीटिलीन ओज़ोनाइड)
HCN
CH_2
CHCN
(वाइनिल साइआनाइड)
$CO+H_2O$
कार्बोनिलीकरण
CH_2
CHCOOH
(ऐक्रिलिक अम्ल)

प्रश्न

1. ऐसीटिलीन के बनाने की विधियों और गुणों का वर्णन करो। इसके (मध्यवर्ती उत्पाद के रूप में) व्यापारिक अनुप्रयोगों (Applications) का वर्णन करो।

2. ऐसीटिलीन बनाने की विधि का वर्णन करो। कैसे दिखाओगे कि वह असतृप्त यौगिक है? इससे कैसे बनाओगे—

(अ) एसिटऐल्डिहाइड

(ब) बेन्ज़ीन

(स) कापर ऐसीटिलाइड?

3. प्रयोगशाला में एसीटिलीन बनाने और शोधन की विधि का वर्णन करो। इससे निम्न पदार्थ कैसे प्राप्त करोगे?

(अ) ऐसेटएल्डिहाइड

(ब) वाइनिल क्लोराइड

(स) सिल्वर एसीटिलाइड

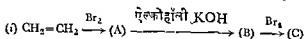
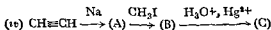
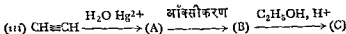
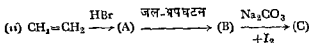
(द) बेन्ज़ीन

4. निम्न अभिक्रिया पहेलियों में A, B, C, यौगिकों को पहचानो

$$\text{(i) } CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} (A) \xrightarrow{\text{ऐल्कोहॉली } KOH} (B) \xrightarrow{Br_2} (C)$$

(*ii*) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} (A) \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} (B) \xrightarrow[+I_2]{Na_2CO_3} (C)$

(*iii*) $CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O\ Hg^{2+}} (A) \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} (B) \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H^+} (C)$

(*iv*) $CH{\equiv}CH \xrightarrow{Na} (A) \xrightarrow{CH_3I} (B) \xrightarrow{H_3O^+,\ Hg^{++}} (C)$

5. निम्नलिखित समीकरणों को पूर्ण व संतुलित कीजिए—

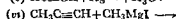
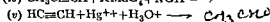
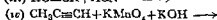
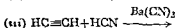
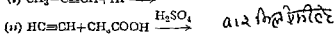
(*i*) $CH_3-C{\equiv}CH+HI \longrightarrow$

(*ii*) $HC{\equiv}CH+CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4}$ a12 मिलेगीलैट

(*iii*) $HC{\equiv}CH+HCN \xrightarrow{Ba(CN)_2}$

(*iv*) $CH_3C{\equiv}CH+KMnO_4+KOH \longrightarrow$

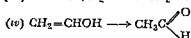
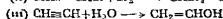
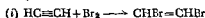
(*v*) $HC{\equiv}CH+Hg^{++}+H_3O^+ \longrightarrow$ CH_3CHO

(*vi*) $CH_3C{\equiv}CH+CH_3MgI \longrightarrow$

6. बन्धन ऊर्जा तालिका की सहायता से दिखाओ कि निम्न अभिक्रियाएँ सम्भव है या नहीं—

(*i*) $HC{\equiv}CH+Br_2 \longrightarrow CHBr{=}CHBr$

(*ii*) $CHBr{=}CHBr+Br_2 \longrightarrow CHBr_2{-}CHBr_2$

(*iii*) $CH{\equiv}CH+H_2O \longrightarrow CH_2{=}CHOH$

(*iv*) $CH_2{=}CHOH \longrightarrow CH_3C\begin{smallmatrix}{\nearrow}O \\ {\searrow}H\end{smallmatrix}$

संकेत—(*i*) इनमे एक $C{\equiv}C$ बन्ध और एक $Br-Br$ बन्ध टूटते हैं व एक $C{=}C$ बन्ध व दो $C-Br$ बन्ध बनते हैं। निकाली गई $\Delta H = -36{\cdot}1$ कि० कैलोरी।

(*ii*) इसमे एक $C{=}C$ व एक $Br-Br$ बन्ध टूटते है तथा एक $C-C$ व दो $C-Br$ बन्ध बनते हैं। $\Delta H = -26\ 7$ कि० कैलोरी।

(*iii*) यहा एक $C{\equiv}C$ बन्ध और दो $O-H$ बन्ध टूटते है तथा एक $C{=}C$, एक $C-H$, एक $C-O$ तथा एक $O-H$ बन्ध बनते हैं।

$\Delta H = -20\ 1$ कि० कैलोरी।

(*iv*) $C{=}C$, $C-O$, $O-H$, क्रमश एक-एक टूटने हैं। एक $C-C$, एक $C-H$ व एक $C{=}O$ बन्ध बनते हैं। $\Delta H = -15\ 1$ कि० कैलोरी।

उपरोक्त चारों अभिक्रियाओं के ΔH मानों से विदित है कि चारो अभिक्रियाएँ सम्भव हैं।

7. एथिलीन व ऐसीटिलीन के गुणो की तुलना कीजिए। ऐसीटिलीन के औद्योगिक महत्व बतलाइए। (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1972)

8. ऐसीटिलीन से निम्न यौगिक किस तरह बनते हैं—

(*i*) ऐसीटिक अम्ल, (*ii*) वाइनिल क्लोराइड, (*iii*) एथेन, (*iv*) ऐसेट-ऐल्डिहाइड, (*v*) ऐसीटिक ऐन्हाइड्राइड। (राज० पी०एम०टी०, 1972)

9. ऐसीटिलीन को प्रयोगशाला में कैसे तैयार किया जाता है? इसके औद्योगिक उपयोग क्या है? ऐसीटिलीन से निम्न किस प्रकार बनाओगे :

(*i*) मेथेनोइक अम्ल, (*ii*) क्लोरोप्रीन, (*iii*) ऐसेटऐल्डिहाइड, (*iv*) ब्यूट-2-आयन। (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1973)

10. सतृप्त हाइड्रोकार्बन तथा असतृप्त हाइड्रोकार्बन के गुणधर्मों की तुलना कीजिए तथा भेद बताइए। (यू०पी० इन्टर, 1973)

11. (अ) CaC_2 से प्रारम्भ कर निम्न को किस प्रकार प्राप्त करोगे ?

(*i*) 1, 2-डाइब्रोमोएथिलिन (*ii*) एथिलिडीन ब्रोमाइड

(*iii*) ऐसेटऐल्डिहाइड (*iv*) वाईनिल ऐसीटेट तथा (*v*) एथेन

(ब) ऐसीटिलीन अणु में हाइड्रोजन अम्लीय क्यों होता है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

12. "औद्योगिक महत्व के अनेक यौगिकों के सश्लेषण हेतु ऐसीटिलीन एक मुख्य अभिकर्मक है।" इस कथन की पुष्टि उदाहरण सहित उपयुक्त समीकरण देते हुए कीजिए।

13. (अ) क्या होता है जब **प्रोपाइन** को

(*i*) $HgSO_4$ युक्त तनु सल्फ्यूरिक अम्ल के घोल में से प्रवाहित करें।

(*ii*) ओज़ोन से क्रिया कराके क्रियाफल का जल-अपघटन करें।

(*iii*) मेथेन मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया कराएँ।

(ब) क्या होता है जब **ऐसीटिलीन** को

(*i*) लाल गर्म नलिका में से प्रवाहित करते है।

(*ii*) अमोनियायुक्त सिल्वर नाइट्रेट के घोल में से प्रवाहित करें।

(*iii*) निकल कार्बोनिल की उपस्थिति में कार्बन मोनॉक्साइड व जल से क्रिया करते हैं। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

14. ऐल्काइनें ऐल्कीनों से किस प्रकार भिन्न हैं? हाइड्रोकार्बनों के इन दो वर्गों में क्या समानताएं हैं? प्रत्येक के तीन विशिष्ट उदाहरण दीजिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

9

पेट्रोलियम
(Petroleum)

1. परिभाषा (Definition)—पेट्रोलियम शब्द पेट्रा (Petra अर्थात् चट्टान) और ओलियम (Oleum अर्थात् तेल) से लिया गया है। अतः उन गैस, द्रव अथवा द्रवो मे घुले हुए ठोस पदार्थो को जो प्राकृतिक रूप से तेल-क्षेत्रो से प्राप्त किए जाते है पेट्रोलियम नाम दिया जाता है।

अपरिष्कृत (crude) पेट्रोलियम मे अधिकाश पैराफिन्स (C_1 से C_{40} तक), साइक्लो पैराफिन्स तथा ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन होते हैं। हाइड्रोकार्बनो के अतिरिक्त N, O और S वाले यौगिक भी होते हैं।

पेट्रोलियम के नमूने मे पैराफिन्स और साइक्लो पैराफिन्स का अनुपात निश्चित नही होता है। कही साइक्लो पैराफिन्स की मात्रा अधिक होती है तो कही पैराफिन्स की। *कम क्वथनाक वाले, पेट्रोलियम के अंश (Fractions)* पैराफिन हाइड्रोकार्बनो के रचे हुए होते है। पेट्रोलियम निम्न प्रकार से वर्गीकृत होता है:

पेट्रोलियम

पैराफिन मूलक तेल	ऐस्फाल्ट मूलक तेल
[वह पेट्रोलियम जो वाष्पशील अश के निष्कासन के बाद पर्याप्त मात्रा मे पैराफिन-मोम का अवशेष छोडता है।]	[वह पेट्रोलियम जो वाष्पशील अश के निष्कासन के बाद पर्याप्त मात्रा मे साइक्लो पैराफिन्स का अवशेष छोडता है।]
उदाहरणार्थ—पेन्सिलवेनिया का अपरिष्कृत पेट्रोलियम पैराफिन मूलक होता है।	उदाहरणार्थ—रूस व अमेरिका के अपरिष्कृत पेट्रोलियम ऐस्फाल्ट मूलक होते हैं।

2. प्राप्ति स्थान (Occurrence)—विश्व के अनेक भागो मे यह विशाल निक्षेप (Huge deposits) मे शैलीय स्तरों (Rocky-strata) के नीचे प्राप्त होता है। अमेरिका, रूस, ईरान, ईराक, रूमानिया और मेक्सिको, इसके सबसे अधिक

उत्पन्न करने वाले देश हैं। अन्य देशो के निक्षेप इतने अधिक महत्वपूर्ण नही हैं। भारत म पेट्रोलियम बर्मा, ईरान, बोरनिओ एव पाश्चात्य देशो से आता है। भारत मे आयल एण्ड नेचुरल गैस कमीशन इण्डिया के सर्वेक्षण मे रण (कच्छ), राजस्थान के पश्चिमी मरुस्थल, पश्चिमी समुद्रीय-किनारे के शैलीय (rocky) क्षेत्रो में तेल के लिए गहन सर्वेक्षण चल रहा है। गुजरात मे कैम्बे और अकलेश्वर तेल की खानो के दो प्रमुख स्थान हैं।

3 **प्रकृति मे पेट्रोलियम निर्माण के बारे मे सिद्धान्त (Theories on Formation of Petroleum in Nature)**—पेट्रोलियम के उदगम के विषय मे अभी भी बहुत सन्देह चल रहा है। ट्रीब्स (Triebs) ने पेट्रोलियम के विभिन्न नमूनो मे स किनने ही पदार्थ पृथक् किए। इनमे स कुछ क्लोरोफिल से व अन्य रक्त से सम्बन्धित हैं। अत स्पष्ट है कि दोनो पौधे और प्राणी अवशेषो का प्रकृति मे पेट्रोलियम निर्माण मे बहुत बडा हाथ है।

प्रकृति में पेट्रोलियम निर्माण के स्पष्टीकरण हेतु निम्नाकित सिद्धान्त रखे जा चुके हैं —

(i) मेन्डेलीफ और मॉइसन (Moissan) का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त (Metallic Carbide Theory)

(ii) साबात्ये और सेन्डेरेन्स का उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण सिद्धान्त (Catalytic Hydrogenation Theory)

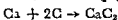
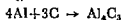
(iii) एँगलर (Engler) का समुद्री जीवो के अपघटन का सिद्धान्त (Marine Animal Decomposition Theory)

(iv) साइमॉन्सन (Simonsen) का वनस्पति और जीवो के अपघटन का *सिद्धान्त (Plant and Animal Decomposition Theory)*

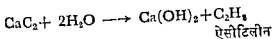
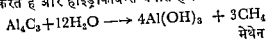
(i) **मेण्डेलीफ और मॉइसन का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त**—मेण्डेलीफ के अनुसार, पृथ्वी के अभ्यन्तर मे तीव्र दाब और ताप के प्रभाव से Ca, Fe, Al जैसे धात्विक कार्बाइडो और जल की पारस्परिक क्रिया से पेट्रोलियम बनता है। इस विचार-धारा से मार्गदर्शित होकर मेण्डेलीफ ने यूरेनियम कार्बाइड पर जल की क्रिया से सफलतापूर्वक पेट्रोलियम के समान द्रव बनाया। इस प्रकार उसने पेट्रोलियम का "अकार्बनिक उद्गम" स्थापित किया।

यह सिद्धान्त प्रकृति मे पेट्रोलियम निर्माण के लिए निम्न अभिक्रियाओं पर अवलम्बित है

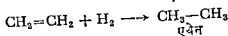
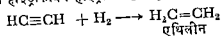
(अ) **धात्विक कार्बाइडो का निर्माण**—पृथ्वी के अभ्यन्तर में स्थित द्रवीभूत धातु जब कोयले से क्रिया करते हैं, तो धात्विक कार्बाइड प्राप्त होते हैं।

$$4Al + 3C \rightarrow Al_4C_3$$
$$Ca + 2C \rightarrow CaC_2$$

(ब) हाइड्रोकार्बन्स का निर्माण—कार्बाइड्स गहन ताप और दाब पर वाष्प से क्रिया करते हैं और हाइड्रोकार्बन्स बनाते हैं।

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + \underset{\text{मेथेन}}{3CH_4}$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{ऐसीटिलीन}}{C_2H_2}$$

(स) असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों का हाइड्रोजनीकरण—धात्विक उत्प्रेरको की उपस्थिति मे उच्च ताप पर, भाप की गर्म धातुओ पर क्रिया से प्राप्त हाइड्रोजन द्वारा असंतृप्त हाइड्रोकार्बन हाइड्रोजनीकृत हो जाते है।

$$HC{\equiv}CH + H_2 \longrightarrow \underset{\text{एथिलीन}}{H_2C{=}CH_2}$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow \underset{\text{एथेन}}{CH_3{-}CH_3}$$

यद्यपि धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त प्रकृति मे पेट्रोलियम निर्माण की व्याख्या करता है, लेकिन यह विरोधपूर्ण है। प्राकृतिक पेट्रोलियम मे S, N, क्लोरोफिल (वनस्पतियो का हरा पदार्थ) एवं हीमिन (Haemin—रक्त मे उपस्थित रंगीन पदार्थ) आदि होते हैं। इनकी उपस्थिति का धात्विक कार्बाइड सिद्धान्त से स्पष्टीकरण नही होता है।

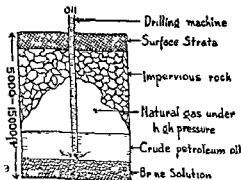
***(ii)* साबात्ये और सेन्डेरेन्स का उत्प्रेरित हाइड्रोजनीकरण सिद्धान्त**—यह मेण्डेलीफ द्वारा प्रगत "अकार्बनिक उद्‌गम" विचारधारा की पुष्टि करता है, क्योकि Ni अनेक खनिज तेलो मे उल्लेखनीय मात्रा मे साथ-साथ प्राप्त होता है।

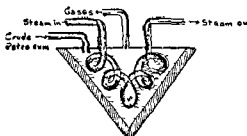
***(iii)* ऐंगलर का सिद्धान्त**—ऐंगलर का सुझाव था कि पृथ्वी के अभ्यन्तर मे उच्च ताप और दाब पर समुद्री जीवो के अपघटन से पेट्रोलियम बनता है। मछली के तेल और जानवरों की वसा के भजक आवसन द्वारा वह पेट्रोलियम से मिलता-जुलता एक उत्पाद प्राप्त कर सका था। इस प्रकार के उत्पाद (पेट्रोलियम) मे N, और S के यौगिक एवं सोडियम क्लोराइड विलयन की उपस्थिति से, ऐंगलर के सिद्धान्त को प्रबल आधार मिला। कुछ खानो से प्राप्त पेट्रोलियम मे वे ही गुण और अवयव थे जो कि तैयार किए गए पेट्रोलियम मे थे। ऐंगलर के सिद्धान्तानुसार पेट्रोलियम का "कार्बनिक उद्‌गम" स्थापित हुआ।

***(iv)* साइमॉन्सन का सिद्धान्त**—साइमॉन्सन के विचारानुसार पौधों के, अधिक ताप और दाब के कारण पृथ्वी के अभ्यन्तर मे, अपघटन द्वारा पेट्रोलियम बनता है। इसकी सहायता से उसने पेट्रोलियम (कुछ प्राकृतिक नमूने) मे क्लोरोफिल, नाइट्रोजन और गंधक के व्युत्पन्नो (derivatives) की उपस्थिति सिद्ध की। उसने पेट्रोलियम के "कार्बनिक उद्‌गम" की पुष्टि की।

4. पेट्रोलियम का खनन (Mining) —यह भूपर्पटी मे प्राप्त होता है। 5000

से 15000 फीट गहराई तक के कुएँ खोदकर, अपरिष्कृत पेट्रोलियम (कृष्ण वर्ण का प्रतिदीप्तिशील-इमल्शन) बलुई तेल (Sandy oil) और जल के साथ नलो द्वारा ऊपर खींचा जाता है (देखो चित्र 9 1)।

खनिज तेल नलो की सहायता से दूरस्थ स्थान पर आसुत होने के लिए भेजा जाता है। खान के निकट आसवन नही किया जाता है। कारण कि ज्वलनशील प्राकृतिक गैस आग पकड सकती है और खान नष्ट हो सकती है।

चित्र 9 1 पेट्रोलियम का प्राप्ति स्थान एव खनन

5 **पेट्रोलियम का शोधन** (Refining)—कच्चा पेट्रोलियम, इस प्रकार प्राप्त होने के बाद, शकव आधार (Conical base) वाले पात्रो मे वाष्प कुडलियो से गर्म किया जाता है (देखो चित्र 9 2)। इस अभिक्रिया म कच्चा पेट्रोलियम दो द्रव सतहो म अपघटित हो जाता है एव गैस निकलती है। ऊपर वाली द्रव सतह को हटाकर इसका प्रभाजी आसवन करते हैं। निम्न सतह मे पेट्रोलियम पिच एव पेट्रोलियम कोक होता है।

चित्र 92. पट्रोलियम शोधन

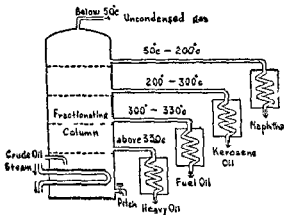
पेट्रोलियम के तापीय अपघटन से दो प्रकार की गैसें निकलती हैं। इसमे निम्न सतह मे हाइड्रोकार्बनो की प्रतिशत रचना इस प्रकार होती है .

	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
(अ) शुष्क गैस	85%	9%	3%	1%
(ब) नम गैस	44%	28%	18%	5%

परिष्करण शाला मे ऊपर वाली पेट्रोलियम की सतह की मुख्य अभिक्रिया प्रभाजी आसवन होती है। इसके द्वारा पेट्रोलियम के विभिन्न अश पृथक् कर लिए जाते हैं।

सारणी 9·1. अपरिष्कृत पेन्सिलवेनिया पेट्रोलियम के प्रभाजी आसवन से प्राप्त कुछ प्रमुख अंश

अंश का क्वथनांक	अंश की निकटतम रचना	अंश का नाम	उपयोग
50°—70° सें०	अधिकांश पेन्टेन व हेक्सेन (C_5—C_6) का मिश्रण	A नेफ्था (Naphtha)— (1) पेट्रोलियम ईथर	वार्निश उद्योग में, वसा और तेलों के निष्कर्षण में।
70°—90° सें०	हेक्सेन से ऑक्टेन (C_6—C_8) का मिश्रण	(2) पेट्रोल या गैसोलीन	मोटर स्पिरिट एवं निर्जल धुलाई (dry-cleaning) में।
90°—120° सें०	हेक्सेन से ऑक्टेन का मिश्रण	(3) लिग्रोइन या हल्का पेट्रोलियम	विलायक के रूप में।
120°—200° सें०	ऑक्टेन से नॉनेन (C_8—C_9) का मिश्रण	(4) बेन्जाइन	(i) निर्जल धुलाई में (ii) विलायक के रूप में (iii) पेन्ट्स व वार्निश निर्माण में, तारपीन के तेल का प्रतिस्थापी।
200°—300° सें०	डेकेन से ऑक्टाडेकेन(C_{10}—C) का मिश्रण	B. मिट्टी का तेल (केरोसिन)	(i) प्रदीप्ति के लिए (ii) कीटनाशी के रूप में।
300°—330° सें०	उच्च हाइड्रोकार्बनों (C_{16}—C_{24}) का मिश्रण	C. ईंधन तेल	डीजल इंजनों में ईंधन तेल के रूप में।
330° सें० से ऊपर	उच्च हाइड्रोकार्बनों का मिश्रण (C_{24}—C_{34})	D. भारी तेल	
		(1) स्नेहक तेल (Lubricating oil)	स्नेहक के रूप में।
		(2) वैसलीन	प्रसाधन (Dressing) के प्रक्रम में।
		(3) पैराफिन मोम	मोमबत्ती बनाने में।
		(4) पेट्रोलियम कोक	ईंधन के रूप में।

अपरिष्कृत पेट्रोलियम को जब ऊपर की सतह का प्रभाजी आसवन करते हैं, तो विभिन्न तापों पर उबलने वाले अंश पृथक् पृथक् एकत्रित कर लिए जाते हैं (देखो चित्र 9·3)। कम ताप पर क्वथन करने वाले अंश प्रभाजन से पुनः शोधित किए जाते है। लेकिन केरोसिन अंश को, पहले सान्द्र H_2SO_4 मे हिलाकर, फिर अम्ल के सूक्ष्मांश (traces) को हटाने के लिए NaOH के साथ हिलाकर, अंत में पुनः आवसन से परिष्कृत किया जाता है। केरोसिन से परे उच्च ताप पर क्वथन करने वाले अंश आसवन पर ईंधन तेल, भारी तेल, एवं पैराफिन मोम देते हैं। भारी तेल से पैराफिन मोम ताप —30° सें० तक नीचा करने पर पृथक् हो जाता है, क्योंकि इस ताप पर पैराफिन मोम ठोस हो जाता है और छान कर अलग कर लिया जाता है। भारी तेल (उच्च ताप पर) प्रभाजी आसवन पर स्नेहक तेल (Lubricating oil), वैसलीन (Vaseline) और पेट्रोलियम कोक मे बदल जाता है।

चित्र 9·3 पेट्रोलियम का प्रभाजी आसवन

पेट्रोलियम तेल वायु मे स्थायी होते हैं, तो भी इनमें असतृप्त ऐरोमैटिक यौगिकों के रूप में S और N जैसे अनावश्यक तत्व होते हैं। गंधक लगभग 1% होती है। पेट्रोलियम के दहन के समय ज्वलन कक्ष मे गंधक SO_2 में बदल जाती है, जो कि आर्द्र वातावरण मे सक्षारक H_2SO_3 बनाती है और वह इन्जन के बेलनों (Cylinders) को सक्षारित करती है। इसी तरह नाइट्रोजन NO_2 में बदल जाती है जो कि आर्द्रता की उपस्थिति मे HNO_3 सक्षारक बनाती है। पेट्रोलियम में नाइट्रोजन 0·098% तक होती है। गंधक और नाइट्रोजन के यौगिकों का वरणक्षम विलायकों द्वारा निष्कर्षण (Selective solvent extraction) किया जाता है। इस कार्य के लिए उचित विलायक, (i) नाइट्रोबेन्ज़ीन, (ii) द्रवित SO_2, और (iii) प्रोपेन है।

6 **पेट्रोल का कृत्रिम उत्पादन (Artificial Production of Petrol)**—पेट्रोल के कृत्रिम उत्पादन की विधियाँ तीन शीर्षों में विभाजित की जाती हैं।

(i) भजन (Cracking), (ii) समावयवीकरण (Isomerisation) (iii) सश्लेषणात्मक विधियाँ (Synthetic Methods)।

(i) भजन (Cracking)—कार्बनिक यौगिको का तापीय अपघटन (Pyrolysis) जब पैराफिन्स मे अनुप्रयुक्त होता है, तो इसे भजन (Cracking) कहते हैं।

जब पैराफिन्स 500—600° से० के आस-पास गर्म किए जाते है, तो वे छोटे छोटे अणुओ मे अपघटित हो जाते हैं। इस प्रकार के अपघटन के पश्चात प्राप्त उत्पाद (i) पैराफिन की सरचना, (ii) भजन के समय का दाब, (iii) उत्प्रेरक जैसे—सिलिका ऐलुमिना सिलिका ऐलुमिना-थोरिया सिलिका ऐलुमिना-जिरकोनिया आदि की उपस्थिति या अनुपस्थिति पर निभर करता है।

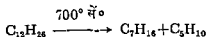
पेट्रोलियम से लगभग 20% पेट्रोल प्राप्त होता है जो कि विश्व की आवश्यकता के लिए अपर्याप्त है। कम कीमती भारी उत्पादो (अपरिष्कृत तेल) के भजन से पेट्रोल उत्पन्न कर सभरण (supply) का यह अभाव पूरा किया जाता है। भजन मे दो विधिया काम मे ली जाती हैं —

(अ) द्रव प्रावस्था मे भजन (Liquid Phase Cracking)

(ब) वाष्प प्रावस्था मे भजन (Vapour Phase Cracking)

(अ) द्रव प्रावस्था मे भजन—100 से 10 0 पौण्ड्स प्रति वर्ग इच के परिवर्ती (varying) दाब एव 500—550° सें० ताप पर पेट्रोलियम के आसवन से प्राप्त भारी तेल का भजन किया जाता है। इन परिस्थितियो मे भजन किया हुआ पदार्थ द्रव अवस्था म ही रहता है। भारी तेल इस प्रकार 60 65% (तेल के आयतन का) गैसोलीन मे परिवर्तित हो जाता है।

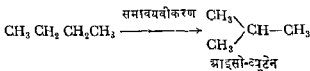
(ब) वाष्प प्रावस्था मे भजन—पूर्वोक्त किसी भी उत्प्रेरक की उपस्थिति मे जिस तेल का भजन करना है उसकी वाष्प, 600°-800° सें० तक गम की जाती है। इस विधि मे गैसोलीन, कैरोसिन, गैस तेलो का भजन किया जा सकता है, लेकिन भारी तेल का नही, क्योकि उपरोक्त परिस्थितियो मे इनका पूर्णतया वाष्पीकरण नही होता है। उदाहरणार्थ, डोडेकेन (क्वथनाक 216° सें०) जब 700° सें० पर गर्म की जाती हे, तो हेप्टेन (क्वथनाक 98° सें०) और पेन्टेन (क्वथनाक 36° सें०) देती है।

$$C_{12}H_{26} \xrightarrow{700° \text{ सें०}} C_7H_{16} + C_5H_{10}$$

(ii) समावयवीकरण (Isomerisation)—जब नॉमल पैराफिन्स उचित उत्प्रेरक की उपस्थिति मे अधिक दाब पर गर्म किए जाते हैं तो वे समावयवी

(isomeric) शाखित शृंखला-पैराफिन्स मे बदल जाते है। अविच्छिन्न शृंखला के ऐल्केन्स मे अपस्फोटन (Knocking) की प्रवृत्ति, शाखित शृंखला ऐल्केन्स की अपेक्षा अधिक होती है।

जब *n* ब्यूटेन 170° से० पर $AlCl_3$ व HCl के साथ गर्म की जाती है, तो 55 वायुमडल दाब पर यह समावयवी शाखित शृंखला वाली आइसो-ब्यूटेन मे परिवर्तित हो जाती है।

$$CH_3\,CH_2\,CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{समावयवीकरण}} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_3$$

आइसो-ब्यूटेन

इनके अपस्फोटन विरोधी (Anti Knocking) गुणो के कारण ये अच्छे ईंधन होते हैं।

अपस्फोटन एव ऑक्टेन सख्या का विस्तृत वर्णन आगे दिया गया है।

(*iii*) **सश्लेषण विधिया** (Synthetic Methods)—सश्लिष्ट ईंधन दो प्रकार से प्राप्त होता है

(अ) कोयले से पेट्रोल (Petrol from Coal)

(ब) फिशर ट्रॉप्श प्रक्रम (Fischer Tropsch Process)

(अ) कोयले से पेट्रोल

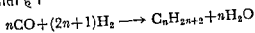
(1) **कोलतार से पेट्रोल**—कोलतार के आसवन से ईंधन तेल प्राप्त होता है जिसके प्रभाजन से पेट्रोल प्राप्त होता है। इसके अलावा ईंधन तेल के 200 वायुमडल दाब और 475° सें० ताप पर हाइड्रोजनीकरण से भी पेट्रोल 100% प्राप्ति (yield) मे तैयार होता है।

(2) बेजिअस विधि (Bergius Process)—टिन के कार्बनिक यौगिक जैसे उत्प्रेरक की उपस्थिति मे 250 वायुमडल दाब पर एव 400°—450° सें० पर कोयले की धूल (coal dust) को हाइड्रोजन के वातावरण मे गर्म करने से 60% उत्पाद (yield) मे पेट्रोल प्राप्त होता है।

(3) आई० सी० आई० प्रक्रम (I C I. Process)—इस प्रक्रम मे कोयले की धूल की भारी तेल मे पतली लेई (Paste) बना ली जाती है। यह हाइड्रोजन के साथ 250 वायुमडल दाब पर, उत्प्रेरक जैसे Sn के कार्बनिक यौगिक युक्त कक्ष मे प्रवाहित कर 450° सें० पर गर्म की जाती है। उत्पन्न गैसो को धोकर द्रवीभूत करते है। द्रवाश (Liquid fraction) का आवसन कर पेट्रोल प्राप्त करते हैं।

(व) फिशर ट्रॉप्श प्रक्रम (Fischer Tropsch Process)—इस विधि मे जल गैस (जो गर्म कोयले पर वाष्प की क्रिया से प्राप्त होती है) काम मे लेते है। सश्लिष्ट मोटर ईधन जल-गैस ($CO+H_2$) के हाइड्रोजनीकरण से प्राप्त होता है। कार्बन मोनोऑक्साइड उच्च ताप पर, वरित उत्प्रेरक (selected catalyst) की उपस्थिति मे जटिल ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बनो मे हाइड्रोजनीकृत हो जाती है।

हाइड्रोजन और कार्बन मोनोऑक्साइड का मिश्रण 2 : 1 के अनुपात मे FeO के साथ जल-गैस मे उपस्थित S को हटाने के लिए गर्म करते है। विशुद्ध गैस तब Ni या Co उत्प्रेरक पर 200°—250° सें० तथा 1-10 वायुमडल दाब पर प्रवाहित की जाती है।

$$nCO+(2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}+nH_2O$$

मोटर ईधन जो इस प्रकार प्राप्त होता है, डीजल-इजनो के लिए अत्यन्त अनुकूल होता है।

7. अपस्फोटन (Knocking)—सैद्धान्तिक रूप से अन्तर्दहन इजन की दक्षता सपीडन-अनुपात के अनुक्रमानुपाती होती है, परन्तु प्रायोगिक रूप मे यह केवल कुछ अश तक ही सही है। सपीडन अनुपात को यदि एक निश्चित सीमा से ऊपर बढाया जाए तो खडखडाहट की आवाज होती है और शक्ति का हनन होता है। इस प्रकार की धात्विक खडखडाहट की आवाज को अपस्फोटन (Knocking) कहते हैं।

8 ऑक्टेन सख्या (Octane Number)—किसी इजन का अधिकतम सपीडन-अनुपात जिस पर कि अपस्फोटन नही होता, अधिकाश रूप से प्रयुक्त ईधन की प्रकृति पर निर्भर करता है, इसलिए ईधन की अपस्फोटरोधी (anti-knock) सख्या का मापन बहुत ही महत्वपूर्ण है और इसी को ध्यान मे रखते हुए सन् 1929 मे ऑक्टेन सख्या का प्रारम्भ हुआ।

यह पाया गया कि शाखित हाइड्रोकार्बनो की तुलना मे अशाखित हाइड्रोकार्बन अधिक अपस्फोटन करते हैं। प्रारम्भ मे प्रयुक्त हुए अधिकाश ईधनो मे आइसोऑक्टेन (2, 2, 4 ट्राइमेथिल पेन्टेन), क्वथनाक 99° मे सबसे कम अपस्फोटन पाया गया, अत इसकी दक्षता स्वेच्छा से 100 आंकी गई। इसके विपरीत नॉर्मल हेप्टेन, क्वथनाक 98° मे सबसे अधिक अपस्फोटन का गुण पाया गया और इसीलिए इसकी दक्षता स्वेच्छा से शून्य आकी गई। इन दो हाइड्रोकार्बनो को ध्यान मे रखते हुए एक अपस्फोटरोधी माप" का विकास हुआ। इस माप के अनुसार ऑक्टेन सख्या को निम्न प्रकार परिभाषित करते है :—

किसी भी ईंधन की ऑक्टेन संख्या आइसो-आक्टेन का वह प्रतिशत आयतन है जिसको *n* हेप्टेन मे मिला देने से, ईंधन उस ही तीव्रता का अपस्फोटन करे, जैसा कि परीक्षात्मक ईंधन करता है।

इस प्रकार '70-ऑक्टेन' पेट्रोल वह है, जो एक परीक्षण इंजन में वही कार्य करता है जो कि आइसो-ऑक्टेन और नॉर्मल हेप्टेन के मिश्रण से जिसमें 70% आइसो-ऑक्टेन है, सम्भव है।

ऑक्टेन संख्या को सुधारने वाले कारक—निम्न कुछ प्रमुख कारक है जिनसे कि ईंधन (पेट्रोल या गैसोलीन) की ऑक्टेन संख्या बढाई जा सकती है :—

(*i*) शृंखला शाखन द्वारा ऑक्टेन संख्या बढ जाती है। जब कम ऑक्टेन संख्या वाली गैसोलीन को 28-50 वायुमण्डल दाब पर सिलिकन व ऐलुमिनियम के ऑक्साइड व मैग्नीशिया की अल्प मात्रा उत्प्रेरक की उपस्थिति मे $600°$ सें० पर गर्म करते हैं तो उसकी ऑक्टेन संख्या मे वृद्धि हो जाती है। इस विधि को पुनरुत्पादन (reforming) कहते हैं।

$$\underset{n\text{-हेप्टेन}}{CH_3(CH_2)_5CH_3} \xrightarrow[\text{आदि}]{\text{Pt/ऐलुमिना}} \underset{\text{2-मेथिल हेक्सेन}}{CH_3\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}H(CH_2)_3CH_3} + \text{अन्य समावयवी}$$

शाखन के साथ-साथ वास्तव मे पुनरुत्पादन विधि मे चक्रीकरण (cyclisation) और ऐरोमैटीकरण (aromatisation) भी होता है जैसा कि निम्न समीकरणो से विदित है .

$$\underset{\text{मेथिल साइक्लो पेन्टेन}}{C_5H_9CH_3} \xrightarrow[\Delta]{\text{उत्प्रेरक}} \underset{\text{साइक्लो हेक्सेन}}{C_6H_{12}} \xrightarrow[\Delta]{\text{उत्प्रेरक}} C_6H_6 + 3H_2$$

(*ii*) जैसा ऊपर भी बताया जा चुका है, असंतृप्तता भी ऑक्टेन संख्या को बढाती है।

(*iii*) **अपस्फोटरोधी यौगिकों (Anti-knock Compounds) की सहायता से**—जब किसी गैसोलीन मे टेट्राएथिल लेड, $(C_2H_5)_4Pb$ (T.E.L.) मिलाते हैं तो उसका अपस्फोटन बहुत कम हो जाता है अर्थात् उसकी ऑक्टेन संख्या बढ जाती है। ऐसे यौगिक जिनके मिलाने से ईंधन का अपस्फोटन रोका जा सके, अपस्फोटरोधी (anti-knock) यौगिक कहलाते हैं। पेट्रोल पम्प पर मिलने वाली गैसोलीन में

अपस्फोटरोधी यौगिक मिले होते है। टेट्रामेथिल लैड, $(CH_3)_4Pb$ भी एक अन्य अपस्फोटरोधी यौगिक है।

उपरोक्त विधियों को प्रयोग मे लाने से अब एसे ईधन भी सम्भव हैं जिनकी ऑक्टेन सख्या 100 से अधिक हो सकती है। उच्च ऑक्टेन सख्या वाले पेट्रोल का अतर्दहन इजन मे प्रयोग हवाई उडानो में अधिक महत्वपूर्ण है।

कुछ प्रमुख हाइड्रोकार्बनो की ऑक्टेन सख्या सारणी 9 2 मे दी गई हैं।

सारणी 9·2. कुछ हाइड्रोकार्बन्स की ऑक्टेन सख्या

हाइड्रोकार्बन	ऑक्टेन सख्या	हाइड्रोकार्बन	ऑक्टेन सख्या
मेथेन	100+	ऑक्टेन	−17
प्रोपेन	99 5	3 मेथिल हेप्टेन	35
पेन्टेन	61 9	2, 3-डाइमेथिल हेक्सेन	78 9
हेप्टेन	0	2,2,3 ट्राइमेथिल पेन्टेन	99 9
नोने	−45	2,2,4-ट्राइमेथिल पेन्टेन (आइसो-ऑक्टेन)	100
		2,2,3,3-टेट्रामेथिल ब्यूटेन	103

9. **प्रज्वलन ताप** (Flash Point)—"यह वह ताप है जिस पर कोई तेल इतनी पर्याप्त वाष्प देता है कि यदि इसके निकट किसी ज्वाला को लाया जाए तो यह वायु के साथ विस्फोट करके क्षणिक दीप्ति दे।" यह ज्वलन ताप (Ignition Point) से भिन्न होता है। ज्वलन ताप वह न्यूनतम ताप है जिस पर यदि तेल से किसी ज्वाला को लगा दिया जाए तो वह जलता ही रहता है।

आग के भय का कम करने के लिए प्रत्येक देश की सरकार ने प्रदीप्तिशील तेलो के प्रज्वलन ताप स्थायी (नियत) करने के नियम बना दिये है। केरोसिन तेल का प्रज्वलन ताप इग्लैंड मे 23° से० व भारत मे 44° से० है। यथार्थ मे प्रज्वलन ताप किसी तेल की वाष्पशीलता का सूचक है। जितना इसका उच्च मान होता है, उतना ही तेल स्नेहक कार्यो मे उपयुक्त होता है।

प्रश्न

1. पेट्रोलियम उद्योग पर सक्षिप्त लेख लिखो।
2. पेट्रोलियम उत्पादन का वर्णन करो। विभिन्न उप-उत्पादो के क्या-क्या उपयोग हैं?

3 पट्रोलियम के उदगम के बारे मे क्या क्या विभिन्न सिद्धान्त हैं ? उनमे सबसे अधिक ग्राही (acceptable) कौन सा है और क्यो ?

4 सक्षेप म पेट्रोलियम का प्रभाजन लिखो । विभिन्न प्रभाजो (fractions) के नाम और औद्योगिक उपयोगो का वणन करो ।

5 निम्नलिखित पर सक्षिप्त टिप्पणिया लिखिए

(i) पट्रोलियम के रासायनिक उपयोग (राज० पी०एम०टी०, 1972)

(ii) आक्टेन सख्या । (राज० पी०एम०टी०, 1972, राज० प्रथम वष टी०डी०सी०, 1974)

6 निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखिए

(अ) (i) भजन (ii) अपस्फोटन (iii) उत्प्रेरित पुनरत्पादन (Catalytic reforming) (राज० प्रथम वष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) एक विशेष ईंधन की आक्टन सख्या 70 है । समझाइये कि इसका क्या अभिप्राय है ।

(स) फिशर टाप्श सश्लेषण विधि का सक्षेप म वणन करो ।

7 (अ) सश्लिष्ट पट्रोल प्राप्त करने की विभिन्न विधिया लिखिए ।

(ब) उपयुक्त उदाहरणो की सहायता से निम्नलिखित की व्याख्या कीजिये

(i) पट्रोल का भजन उत्तम ईंधन देता है ।

(ii) पुनरत्पादन से गैसोलीन भण्डार के ऑक्टेन सख्या मे वृद्धि होती है ।

8 आक्टन सख्या से क्या अभिप्राय है ? विभिन्न विधियो से इसे कैसे सुधारा जा सकता है ? नीचे दिये प्रत्येक युग्म मे किस यौगिक की आक्टेन सख्या अधिक है और क्यो ?

(i)
$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & CH_3 & & & & \\ & & & & | & & & & \\ CH_2- & CH_2- & CH- & & CH- & CH_3 & & & \\ | & & | & & & & & & \\ CH_3 & & CH_3 & & & & & & \end{array} \text{ और } \begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ CH_3- & C- & CH_2- & CH- & CH_3 \\ & | & & & \\ & CH_3 & & & \end{array}$$

(ii)
$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & & \\ & | & & & \\ CH_2- & CH- & CH- & CH_2- & CH_3 \\ | & & | & & \\ CH_3 & & CH_3 & & \end{array} \text{ और } \begin{array}{ccc} & & \\ (CH_3)_2CH- & C- & (C_2H_5)\,CH_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

(*iii*) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH_2-CH_3$ और $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

(*iv*) $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$ और $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH_2-CH_2-CH_3$

(*v*) $CH_3(CH_2)_3CH_3$ और $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

(*vi*) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ और $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CH_2-CH_2-CH_3$

[संकेत : ईंधनों में ऑक्टेन संख्या का क्रम निम्न प्रकार होता है :—

सीधी शृंखला वाले पैराफिन <शाखित शृंखला वाले पैराफिन <ओलिफिन <ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन]

10

विद्युत्-ऋणात्मकता, प्रेरणिक प्रभाव और रूढ़ आवेश

(Electronegativity, Inductive Effect and Formal Charge)

विद्युत् ऋणात्मकता (Electronegativity)—जब दोनो परमाणु समान होते है, तब एक सहसयोजी बन्ध के इलेक्ट्रॉन बराबर साझा करते है। फलत. Cl_2 और Br_2 जैसे अणुओ के दो परमाणुओ पर कोई विद्युत् आवेश नही होता। जब किसी अणु जैसे A—B के बन्धीय परमाणु भिन्न होते हैं, तो उनमे भिन्न-भिन्न प्रकार की असमान साझेदारी होती है जिसमे कि प्रयुक्त परमाणुओ पर आशिक आवेश δ^+ या δ आ जाता है। यदि B A से अधिक विद्युत्-ऋणी होता है, तो बन्ध पर $A^{\delta+}—B^{\delta}$ प्रकार का आशिक आवेश या चार्ज आ जाता है और यदि A, B से अधिक विद्युत् ऋणी है तब बन्ध इस प्रकार का होगा, $A^{\delta}—B^{\delta+}$। वे अन्य कारक जो इस ध्रुवण का निर्धारण करते है या जिसके फलस्वरूप बन्ध मे द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) (आगे देखो) पैदा होता है, इस प्रकार है —

(i) परमाणुओ का नाभिकीय चार्ज

(ii) परमाणुओ की सहसयोजी त्रिज्याएँ (covalent radii), और

(iii) अन्तर्कक्षीय इलेक्ट्रॉनो द्वारा बाह्य कक्षीय इलेक्ट्रॉनो का नाभिकीय प्रभाव से विद्युतीय परिरक्षण (shielding)*।

जब हम आवर्त्त तालिका मे दाई ओर जाते हैं, तो नाभिकीय चार्ज बढता है और बाह्य कक्षीय इलेक्ट्रॉन्स परमाणु की ओर अधिक तेजी से आकर्षित होते है। फलत C—Cl जैसे सहसयोजी बन्ध मे क्लोरीन परमाणु कार्बन की अपेक्षा, बन्धीय इलेक्ट्रॉनो को अपनी ओर अधिक आकर्षित करता है और बन्ध इस प्रकार ध्रुवित हो जाता है, $C^{\delta+}—Cl^{\delta}$। क्लोरीन को कार्बन से अधिक विद्युत ऋणी कहा जाता है। इसी प्रकार C—N जैसे सहसयोजी बन्ध मे N, C से अधिक विद्युत् ऋणी होने के कारण बन्ध को इस प्रकार ध्रुवित करता है $C^{\delta+}—N^{\delta}$।

आवर्त्त तालिका के किसी भी वर्ग मे जब हम नीचे की ओर जाते है तब भी नाभिकीय चार्ज बढता है, परन्तु परमाणु त्रिज्या और परिरक्षण प्रभाव सयुक्त

---

*अन्तर-कक्षीय इलेक्ट्रानो द्वारा बाह्य कक्षा के अदृढ इलेक्ट्रानों को प्रतिकर्पित करना विद्युतीय परिरक्षण कहलाता है।

रूप से न केवल उपरोक्त प्रभाव की क्षति पूर्ति करते है, बल्कि इस से अधिक प्रभावशाली होकर तत्व की विद्युत्-ऋणात्मकता को कम कर देते हैं।

किसी यौगिक मे परमाणु की इलेक्ट्रॉनो को अपनी ओर आकर्षित करने की प्रवृत्ति को परमाणु की विद्युत्-ऋणात्मकता कहते हैं।

इस प्रकार सातवें वर्ग मे क्लोरीन, आयोडीन से अधिक ऋण-विद्युती होती है और आयोडीन मोनोक्लोराइड जैसे यौगिको मे काफी अधिक आयनिक गुण पाया जाता है $I^{\delta+}—Cl^{\delta-}$ या $I \rightarrow Cl$

निम्नलिखित मान कुछ सामान्य परमाणुओ की आपेक्षिक विद्युत्-ऋणात्मकताएँ बताते हैं —

H						
(2 1)						
Li	Be	B	C	N	O	F
(1 0)	(1 5)	(2 0)	(2 5)	(3 0)	(3 5)	(4 0)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
(0 9)	(1 2)	(1 5)	(1 8)	(2 1)	(2:5)	(3 0)
						Br
						(2 8)
						I
						(1 5)

एक ही परमाणु मे किसी भी कोश के *s* ऑर्बिटल इलेक्ट्रॉन्स उसी कोश के *p*-ऑर्बिटल इलेक्ट्रॉन्स की अपेक्षा नाभिक के अधिक समीप होते हैं। अत. वे नाभिक से *p*-इलेक्ट्रॉन की अपेक्षा अधिक बल द्वारा बन्धित होते हैं। इसलिए सकर कक्षक मे *s* का भाग जितना अधिक होगा, उतने ही अधिक बल से प्राप्त सकर कक्षक नाभिक से जुडा होगा। इससे तात्पर्य यह है कि किसी भी यौगिक मे कार्बन की विद्युत्-ऋणता उसके सकरण अवस्था पर भी निर्भर करती है, जिसे नीचे दिखाया गया है।

विद्युत्-ऋणता बढती है ——————————→

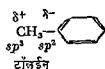
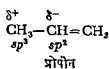
सकरण	sp^3	sp^2	sp
s कक्षक की प्रतिशतता	25	33	50

उपरोक्त वर्णन की सहायता से हम ऐसे यौगिको की ध्रुवता के सम्बन्ध मे भी पता लगा सकते हैं जिनके अणुओ मे विभिन्न सकरण स्थितियो वाले कार्बन परमाणु होते हैं। जैसे—

$$\overset{\delta+}{\underset{sp^3}{CH_3}}—\overset{\delta-}{\underset{sp^2}{CH}}=CH_2$$

प्रोपीन

$$\overset{\delta+}{\underset{sp^3}{CH_3}}—\overset{\delta-}{\underset{sp^2}{C_6H_5}}$$

टॉलूईन

सहसंयोजी बन्ध का ध्रुवण एव द्विध्रुव आघूर्ण (Polarity of Covalent Bond and Dipole Moment)—आयोडीन मोनोक्लोराइड जैसे बन्ध के दो परमाणुओं के बीच चार्ज के विभाजन के फलस्वरूप द्विध्रुव आघूर्ण (μ) पैदा होता है। यह निम्न प्रकार निकाला जा सकता है

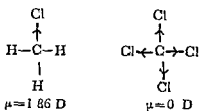
द्विध्रुव आघूर्ण $(\mu) = e \times d$

जहा e=चार्ज स्थिर विद्युत मात्रक (e s u) मे

और d=चार्ज केन्द्रको की दूरी, एंगस्ट्रम मात्रक मे

द्विध्रुव आघूर्ण प्राय डेबाई (debye) मात्रक मे प्रदर्शित किया जाता है $(1\ D = 10^{-18}\ esu)$।

जिस किसी बन्ध म कुछ भी ध्रुवण होता है, उसमे अनुरूप द्विध्रुव आघूर्ण होगा। परन्तु इससे यह निष्कर्ष नही निकालना चाहिए कि ऐसे बन्ध वाले यौगिको मे सदा ही द्विध्रुव आघूर्ण होगा, क्योंकि किसी अणु का सम्पूर्ण ध्रुवण उसके व्यक्तिगत बन्ध आघूर्णों के सदिश योग (vector sum) पर निर्भर करता है। $C^{\delta+}-Cl^{\delta-}$ बन्ध मे एक निश्चित द्विध्रुव आघूर्ण है फिर भी CCl_4 मे कोई द्विध्रुव आघूर्ण नही पाया जाता है क्योकि चार C—Cl बन्धो का परिणामी आघूर्ण (resultant moment) शून्य होता है। CH_3Cl व CCl_4 के द्विध्रुव आघूर्णो की तुलना निम्न प्रकार कर सकते है

```
      Cl                 Cl
      ↑                  ↑
  H—C—H           Cl←C→Cl
      |                  ↓
      H                  Cl
  μ=1 86 D            μ=0 D
```

(तीर का सिरा द्विध्रुव के ऋणात्मक भाग का दर्शाता है)

प्रेरणिक प्रभाव (The Inductive Effect)—हम पहले देख चुके हैं कि A—B जैसे सहसंयोजी बन्ध मे यदि A B की अपेक्षा इलेक्ट्रॉनो को अधिक आकर्षित करता है (यानि कि उसकी विद्युत-ऋणात्मकता अधिक होती है) तो संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म A की ओर आकर्षित होगा और B से दूर रहेगा। और यदि B, A की अपेक्षा अधिक विद्युत-ऋणी है तो इसके विपरीत होगा। ऐसा होने से बन्ध मे इलेक्ट्रॉनो का एक स्थाई विस्थापन होगा और ऐसे विस्थापन को प्रेरणिक प्रभाव कहते हैं।

किसी भी अणु मे प्रेरणिक प्रभाव की दिशा हाइड्रोजन की तुलना म तत्व की आपेक्षिक विद्युत-ऋणात्मकता के आधार पर आंकी जा सकती है। यदि किसी परमाणु (अथवा परमाणु समूह) मे हाइड्रोजन परमाणु की अपेक्षा अधिक विद्युत्

ऋणात्मक है, तो ऐसा कहा जाता है कि उस परमाणु मे ऋणात्मक प्रेरणिक प्रभाव (—I प्रभाव) होता है और यदि कोई तत्व हाइड्रोजन की अपेक्षा कम विद्युत्-ऋणी है और हाइड्रोजन परमाणु की तुलना मे इलेक्ट्रॉनो को अधिक प्रतिकर्षित (repel) करता है, तो उसमे धनात्मक प्रेरणिक प्रभाव (+I प्रभाव) होता है।

किसी कार्बन परमाणु से जुडे हुए —I समूह (X) द्वारा किए गए विस्थापन को इस प्रकार दर्शाया जाता है, $X \leftarrow C$। उदाहरणार्थ,

$$O \leftarrow C, \quad Cl \leftarrow C, \quad O_2N \leftarrow C, \quad CH_3O \leftarrow C$$

जबकि +I समूह (Y) द्वारा किए गए विस्थापन को $Y \rightarrow C$ द्वारा दर्शाया जाता है। उदाहरणार्थ,

$$CH_3 \rightarrow C, \quad H_5C_2 \rightarrow C$$

ऐसे इलेक्ट्रॉनीय विस्थापन किसी कार्बन शृखला पर घटते हुए क्रम मे पारगत (transmit) होते हैं और चौथे कार्बन परमाणु तक लुप्त हो जाते है। उदाहरणार्थ,

$$Cl \leftarrow\leftarrow\leftarrow C \leftarrow\leftarrow C \leftarrow C$$

उपरोक्त उदाहरण मे तीरो की घटती हुई सख्या घटते हुए प्रेरणिक प्रभाव को दर्शाती है।

मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल से अधिक प्रबल अम्ल है। इसका कारण है प्रेरणिक प्रभाव। मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल मे $Cl \leftarrow C$ बन्ध मे प्रेरणिक प्रभाव कार्बोक्सिलिक हाइड्रोजन परमाणु से इलेक्ट्रॉन युग्म खीचेगा, और इस प्रकार कार्बोक्सिलिक मूलक के हाइड्रोजन परमणु का प्रोट्रॉन के रूप मे निष्कासन आसान कर देगा। फलस्वरूप अम्ल प्रबल हो जाएगा।

```
        H      O
        |    //
Cl ← C ← C
        |    ↖
        H      O
                 ↖
                   H
```

डाइ और ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्लों मे प्रेरणिक प्रभाव और अधिक होने के कारण ये अम्ल अधिक प्रबल होते हैं।

```
        Cl                        Cl
        ↑      O                  ↑      O
        |    //                   |    //
Cl ← C ← C              Cl ← C ← C
        |    ↖                    ↓    ↖
        H      O                  Cl     O
                 ↖                         ↖
                   H                         H
```

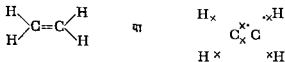
डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल   ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल

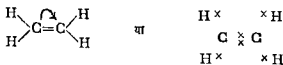
किसी अणु की सामान्य स्थिति मे प्रेरणिक प्रभाव पाया जाता है। मूल रूप से यह घटना एक सयोजी बन्ध के साथ ही पाई जाती है। प्रेरणिक प्रभाव मे परमाणु न तो इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करता है और न ही त्यागता है, वह केवल युग्म पर या तो आंशिक नियन्त्रण खो देता है या प्राप्त करता है।

इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (The electromeric effect)

जब किसी अणु म एक से अधिक बन्ध होते है, तो उसमे एक प्रकार की इलेक्ट्रॉन की गति होती है, जो प्रेरणिक प्रभाव से बिल्कुल भिन्न है। इस प्रकार की इलेक्ट्रानो की गति को **इलेक्ट्रोमरी प्रभाव** कहते हैं। इलेक्ट्रोमरी प्रभाव मे इलेक्ट्रान का पुन समजन (readjustment) होता है जिसके फलस्वरूप अणु मे इलेक्ट्रान युग्म का एक स्थान मे दूसरे स्थान पर स्थानातरण हो जाता है। ऐसा होने से एक परमाणु इलेक्ट्रान युग्म का सम्पूर्ण नियन्त्रण कर लेता है जोकि पहले दो परमाणुओ के बीच साझित था।

प्रेरणिक प्रभाव एक स्थायी प्रभाव है जो अणुओ मे विद्यमान होता है जबकि इलेक्ट्रोमरी प्रभाव एक अस्थायी प्रभाव है जो रासायनिक अभिक्रिया की अवधि म ही होता है। इलेक्ट्रोमरी प्रभाव मे या तो बहुबन्ध के π-इलेक्ट्रान या परमाणु के *p*-इलेक्ट्रानों का निष्कासन होता है। अब हम एथिलीन और ब्रोमीन की अभिक्रिया पर विचार करते हैं। एथिलीन प्राय निम्न प्रकार प्रदर्शित की जाती है :

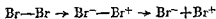
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} H\times & & \cdot\times H \\ & C \overset{\times\cdot}{\times} C & \\ H\times & & \times H \end{matrix}$$

कुछ अभिक्रियाओ मे इसे और अधिक सतोषजनक ढग से इस प्रकार प्रदर्शित कर सकते हैं

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\overset{\curvearrowright}{C=C}<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \quad \text{या} \quad \begin{matrix} H\times & & \times H \\ & C \overset{\times}{\underset{\times}{}} C & \\ H\times & & \times H \end{matrix}$$

अत इलेक्ट्रोमरी स्थानातरण के कारण एथिलीन मे ध्रुवीय गुण आ जाता है,

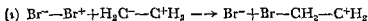
$$\overset{\oplus}{H_2C}-\overset{\ominus}{CH_2}$$

एथिलीन मे साधारणतः यह ध्रुवीय गुण नही होता है। इसमे यह गुण ब्रोमीन से क्रिया करने के कारण उत्पन्न होता है। अभिक्रिया के मध्य ब्रोमीन अणु भी ध्रुवीय

हो जाता है और वह Br^- एव Br^+ आयनो मे विभक्त (split) होने की कोशिश करता है। इनको निम्न प्रकार दर्शाया जा सकता है :

$$Br—Br \rightarrow Br^-—Br^+ \rightarrow Br^- + Br^+$$

वास्तव मे ब्रोमीन अणुओ मे यह परिवर्तन ऐथिलीन के कारण होता है , ठीक उसी प्रकार जिस प्रकार ऐथिलीन के अणु मे ब्रोमीन ध्रुवण पैदा करता है। दूसरे शब्दों मे एथिलीन और ब्रोमीन जब आपस मे क्रिया करते है, तो प्रत्येक एक-दूसरे के अणुओ का ध्रुवण करते है। इस प्रकार ध्रुवीय ब्रोमीन अणु ध्रुवीय एथिलीन अणु से निम्न दो पदो मे क्रिया करेगा .

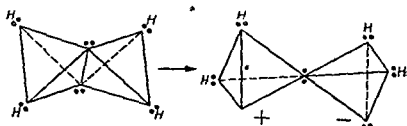
(i) $Br^-—Br^+ + H_2C^-—C^+H_2 \longrightarrow Br^- + Br—CH_2—C^+H_2$

(ii) $Br—CH_2—C^+H_2 + Br^- \longrightarrow Br—CH_2—CH_2—Br$

इस प्रकार की अभिक्रिया की क्रियाविधि के पक्ष मे निम्न प्रमाण दिए जा सकते हैं

(अ) जब क्रिया पात्र की दीवारो पर कोई ध्रुवीय यौगिक जैसे स्टिएरिक अम्ल उपस्थित रहते हैं, तब शुष्क ब्रोमीन के वाष्प ऐथिलीन से अति शीघ्रता से क्रिया करते हैं। ध्रुवीय यौगिक इलेक्ट्रॉनीय स्थानातरण अथवा इलेक्ट्रोमरी प्रभाव उत्पन्न कर सकता है।

(ब) जब एथिलीन का NaCl युक्त ब्रोमीन जल से ब्रोमीनीकरण कराया जाता है तो $Br—CH_2—CH_2—Br$ और $Cl—CH_2—CH_2—Br$ उत्पाद के रूप मे मिलते हैं। ब्रोमीन और $NaNO_3$ की क्रिया से एथिलीन कुछ मात्रा मे $Br—CH_2—CH_2—NO_3$ भी बनाता है।

उपरोक्त परिणाम इस प्रकार समझाए जा सकते हैं कि क्रिया के दूसरे पद मे Br^-, Cl^- या NO_3^- का योग होता है और ब्रोमीन के दोनो परमाणु एथिलीन अणु से एक साथ सयोग नही करते। इससे यह भी स्पष्ट है कि एथिलीन और ब्रोमीन का योग एक विशेष इलेक्ट्रोफिलिक योगात्मक अभिक्रिया क्रियाविधि द्वारा होता है।

जब एथिलीन ब्रोमीन से अभिक्रिया करती है तब निम्न मॉडलो द्वारा इलेक्ट्रोमरी प्रभाव दर्शाया जा सकता है

चित्र 10·1 एथिलीन मे इलेक्ट्रोमरी प्रभाव का यात्रिकी स्पष्टीकरण

रूढ़ चार्ज (Formal Charge)—किसी अणु के परमाणुओं का उनके स्वतन्त्र परमाणुओं की अपेक्षा आवेश का ऋणात्मक अथवा धनात्मक आधिक्य (excess) जो कल्पित इलेक्ट्रॉनीय व्यवस्था को बतलाता है, रूढ़ आवेश कहलाता है।

किसी परमाणु के असयोजी इलेक्ट्रॉन तथा आधे सयोजी इलेक्ट्रॉनो के योग को, बाह्य कोश के कुल इलेक्ट्रॉनो मे से घटाने पर परमाणु का रूढ आवेश आ जाता है। गणितानुसार,

$$F = K - \left(u + \frac{s}{2} \right)$$

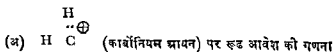
जहा F=परमाणु का रूढ चार्ज

K=बाह्यतम कोश मे उपस्थित इलेक्ट्रॉनो की सख्या

u=अयुग्मित (unshared) इलेक्ट्रॉनो की सख्या

s=युग्मित (shared) इलेक्ट्रॉनो की सख्या

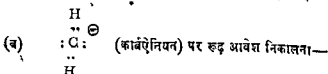
अब हम यहा पर कार्बन की चारो ही स्पीशीज मे कार्बन परमाणु पर रूढ आवेश निकालेंगे, जिससे कि इन पर उपस्थित आवेश का भली प्रकार ज्ञान हो जावे।

(अ) $H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}{}^{\oplus}$ (कार्बोनियम आयन) पर रूढ आवेश की गणना

हम जानते हैं कि C परमाणुओं के बाह्यतम कोश मे चार इलेक्ट्रॉन्स होते है। इसलिए K=4, यहा अयुग्मित इलेक्ट्रॉनो की सख्या (u), जैसा कि सूत्र से विदित है, शून्य है। युग्मित इलेक्ट्रॉनो की सख्या (s)=6।

∴ सूत्र की सहायता से,

$$F = K - \left(u + \frac{s}{2} \right)$$
$$= 4 - (0 + \tfrac{6}{2})$$
$$= +1$$

अतः कार्बोनियम आयन के कार्बन पर एक धन आवेश होता है।

(ब) $:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{C}}}:{}^{\ominus}$ (कार्बऐनियन) पर रूढ़ आवेश निकालना—

यहां $$F=K-\left(u+\frac{s}{2}\right)$$
$$=4-(2+\tfrac{6}{2})$$
$$=-1$$

इसलिए कार्बऐनियन के कार्बन पर एक ऋण आवेश होता है।

(स) मेथिल मुक्त मूलक, $H\cdot\dot{C}(H)\cdot H$ पर रूढ आवेश निकालना—

यहां $$F=K-\left(u+\frac{s}{2}\right)$$
$$=4-(1+\tfrac{6}{2})$$
$$=0$$

अत मेथिल मुक्त मूलक पर शून्य चार्ज होता है अर्थात् जैसा पहले बताया जा चुका है वे उदासीन स्पिशीज है।

(द) कार्बीन, $-\ddot{C}-$ पर रूढ आवेश निकालना —

यहां $$F=K-\left(u+\frac{s}{2}\right)$$
$$=4-(2+\tfrac{4}{2})$$
$$=0$$

अत: इन स्पीशीज पर भी कोई आवेश नही होता है।

प्रश्न

1. निम्न पर संक्षेप मे टिप्पणी लिखो :—
   (अ) प्रेरणिक प्रभाव (राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1974)
   (ब) इलेक्ट्रोमरी प्रभाव (स) विद्युत् ऋणात्मकता
2. निम्न अम्लो को उनके अम्ल सामर्थ्य के अवरोही क्रम मे व्यवस्थित करो :
   ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, एसीटिक अम्ल, मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, प्रोपियोनिक अम्ल।
3. (अ) रूढ चार्ज के बारे मे क्या समझते हो ? (ब) निम्न स्पीशीज मे कार्बन पर रूढ चार्ज निकालो :
   (i) कार्बोनियम आयन (ii) कार्बऐनियन (iii) मुक्त मूलक
   (ब) निम्न अणुओ मे नाइट्रोजन परमाणु पर रूढ चार्ज की गणना कीजिए :—
   (i) NH_2NH_2 (ii) NCl_3 (iii) CH_3NH_2

4 व्याख्या कीजिए कि क्यों :—

(i) मेथेन अध्रुवीय है जबकि मेथिल क्लोराइड ध्रुवीय है।

(ii) CH_3Cl की तुलना मे CH_3Br का द्विध्रुव आघूर्ण कम है।

(iii) कार्बन टेट्राक्लोराइड अध्रुवीय है जबकि क्लोरोफॉर्म मे कुछ द्विध्रुव आघूर्ण होता है।

(iv) नाइट्रो समूह इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षी है।

(v) ऐल्किल हैलाइड मे नाभिक स्नेही प्रतिस्थापन क्रियाविधि होती है।

(vi) ऐसीटिक अम्ल क्लोरो ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा दुर्बल अम्ल है।

5. निम्न को उचित उदाहरण देकर समझाइये :—

(i) प्रेरणिक प्रभाव

(ii) सहसंयोजी बन्ध मे ध्रुवण

(iii) रूढ आवेश।

6 (अ) निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखो :—

(i) कार्बन-हैलोजन बन्ध की ध्रुवता

(ii) रूढ आवेश।

(ब) कारण सहित निम्न तथ्य समझाओ :—

(i) फार्मिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल से अधिक सामर्थ्यशील होता है।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(ii) क्लोरोऐसीटिक अम्ल ऐसीटिक अम्ल से अधिक शक्तिशाली होता है।
[राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1972 (पूरक परीक्षा)]

(iii) RNH_2 की बेसिक प्रकृति $\ddot{N}H_3$ की तुलना मे अधिक होती है यदि R एक ऐल्किल ग्रुप है तो और यदि R क्लोरीन है तो यह कम बेसिक होगा।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

11

पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न

(Halogen Derivatives of the Paraffins)

जब पैराफिन्स मे एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओ का हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापन होता है, तो परिणामी यौगिको को "पैराफिन्स के हैलोजेन व्युत्पन्न" कहते हैं। अणु मे हैलोजेन परमाणु सख्या की उपस्थिति के अनुसार इन्हे एक (मोनो), दो (डाइ), तीन (ट्राइ), आदि प्रतिस्थापन उत्पादो मे विभाजित करते हैं।

पैराफिन्स के एक हैलोजेन व्युत्पन्न (Mono-Halogen Derivatives of Paraffins) :

एक हैलोजेन व्युत्पन्नों का नामकरण ऐल्किल मूलक के अनुसार होता है।

ऐल्किल हैलाइड्स के आणविक सूत्र व नाम		आई०यू०पी०ए०सी० नाम	क्वथनांक
$CH_3—Cl$	मेथिल क्लोराइड	क्लोरो मेथेन	-24.0° सें०
$CH_3—Br$	मेथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो मेथेन	4.5° सें०
$CH_3—I$	मेथिल आयोडाइड	आयोडो मेथेन	45.0° सें०
$C_2H_5—Cl$	एथिल क्लोराइड	क्लोरो एथेन	12.5° सें०
$C_2H_5—Br$	एथिल ब्रोमाइड	ब्रोमो एथेन	38.5° सें०
$C_2H_5—I$	एथिल आयोडाइड	आयोडो एथेन	72.0° सें०

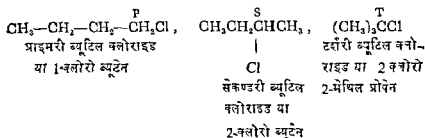
उपरोक्त यौगिको के सूत्र से स्पष्ट है कि Cl, Br या I परमाणु मेथिल या एथिल समूहो से शृंखलित हैं, अत. पैराफिन्स के एक हैलोजेन व्युत्पन्नो को 'ऐल्किल

हैलाइड्स" भी कहते हैं। जब हैलोजेन प्राइमरी कार्बन पर सलगित होता है तो उसे प्राइमरी हैलाइड कहते हैं, जब सेकण्डरी कार्बन परमाणु पर जुडा होता है तो उसे सेकण्डरी हैलाइड और जब यह टर्शरी कावन परमाणु से जुडा होता हे तो उसे टर्शरी हैलाइड कहते हे। उदाहरणार्थ,

$$\overset{P}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl}, \quad \overset{S}{CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}CH_3}, \quad \overset{T}{(CH_3)_3CCl}$$

प्राइमरी ब्यूटिल क्लोराइड या 1-क्लोरो ब्यूटेन

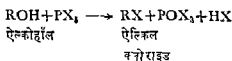
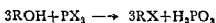
सेकण्डरी ब्यूटिल क्लोराइड या 2-क्लोरो ब्यूटेन

टर्शरी ब्यूटिल क्लोराइड या 2 क्लोरो 2-मेथिल प्रोपेन

सभी एक (मोनो) हैलोजेन व्युत्पन्न तकनीकी महत्व के हैं, अत व्यक्तिगत सदस्यो का विस्तार मे वर्णन किया गया है।

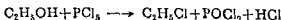
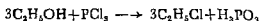
बनाने की सामान्य विधियां (General Methods of Preparation)

(1) **ऐल्केनॉल्स पर फॉस्फोरस हैलाइड्स की क्रिया से**—ऐल्कोहॉलो पर फॉस्फोरस हैलाइड्स की अभिक्रिया से ऐल्किल हैलाइड्स बनाए जाते हैं।

$$3ROH + PX_3 \longrightarrow 3RX + H_3PO_3$$

$$\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{ROH} + PX_5 \longrightarrow \underset{\text{ऐल्किल क्लोराइड}}{RX} + POX_3 + HX$$

PCl_3 या PCl_5 की क्रिया से मेथिल या एथिल ऐल्कोहॉल सगत (corresponding) क्लोराइड देते हैं, जैसे

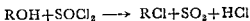
$$3C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow 3C_2H_5Cl + H_3PO_3$$

$$C_2H_5OH + PCl_5 \longrightarrow C_2H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

इस विधि मे ब्रोमाइड्स या आयोडाइड्स बनाने के लिए फॉस्फोरस हैलाइड्स का ही प्रयोग करना आवश्यक नही है। फॉस्फोरस हैलाइड्स के स्थान पर सीधे लाल फॉस्फोरस और ब्रोमीन अथवा आयोडीन के मिश्रण की मेथिल अथवा एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से मेथिल या एथिल ब्रोमाइड अथवा आयोडाइड आसानी से प्राप्त होते हैं।

(2) *ऐल्केनॉल्स पर थायोनिल क्लोराइड की अभिक्रिया से*—जब थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$), ऐल्कोहॉल और पिरिडीन का तुल्य मात्राओ मे

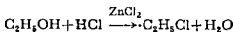
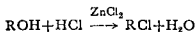
लम्बे समय (कई घंटे) के लिए पश्चवाही आसवन किया जाता है, तो ऐल्किल क्लोराइड्स आसानी से बन जाते है। पिरिडीन की उपस्थिति मे थायोनिल क्लोराइड का Cl-परमाणु ऐल्कोहॉल के हाइड्रॉक्सी समूह (—OH) को प्रतिस्थापित कर देता है।

$$ROH+SOCl_2 \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} RCl+SO_2+HCl$$

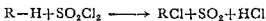
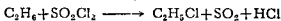
$$CH_3OH+SOCl_2 \xrightarrow{\text{पिरिडीन}} CH_3Cl+SO_2+HCl$$

क्योंकि थायोनिल ब्रोमाइड अस्थिर होता है, व थायोनिल आयोडाइड का अस्तित्व नही होता, अत. इस विधि से ऐल्किल ब्रोमाइड्स या आयोडाइड्स नहीं बनाए जा सकते।

(3) **ऐल्केनॉल्स पर हैलोजेन अम्लो की अभिक्रिया से**—निर्जल ज़िन्क क्लोराइड (निर्जलीकारक) या सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति मे (यह उत्प्रेरक की तरह क्रिया करता है) ऐल्कोहॉल्स पर हैलोजिन अम्लो की क्रिया से भी ऐल्किल हैलाइड्स बनाये जा सकत ह। जैसे

$$ROH+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} RCl+H_2O$$

$$C_2H_5OH+HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl+H_2O$$

(4) ऐल्केन्स से – (अ) सल्फ्यूरिल क्लोराइड की सहायता से ऐल्केन्स का सीधा क्लोरीनीकरण हो सकता है। लेकिन अभिक्रिया केवल प्रकाश तथा सूक्ष्म मात्रिक कार्बनिक परॉक्साइड (उत्प्रेरक) की उपस्थिति मे ही होती है।

$$R-H+SO_2Cl_2 \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}} RCl+SO_2+HCl$$

$$C_2H_6+SO_2Cl_2 \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}} C_2H_5Cl+SO_2+HCl$$

(ब) ऐल्केन्स के हैलोजेनीकरण से भी ऐल्किल हैलाइड्स प्राप्त होते है।

$$R-H+X_2 \longrightarrow RX+HX$$

जहाँ X=Cl या Br

यह क्रिया मुक्त मूलक क्रियाविधि द्वारा होती है जैसा कि ऐल्केन्स के अध्याय मे भी समझाया जा चुका है।

(5) ऐल्कीन्स से—ऐल्कीन्स एक अणु हाइड्रोजन-हैलाइड से योजित होकर विशेषतौर से किसी धात्विक लवण उत्प्रेरक की उपस्थिति में, ऐल्किल हैलाइड्स बनाते हैं। जैसे

$$\underset{\text{एथिलीन}}{CH_2{=}CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{C_2H_5Br}$$

(6) ऐल्किल हैलाइडों के हैलोजेन विनिमय द्वारा—ऐल्किल आयोडाइड्स सामान्यतौर पर संगत क्लोराइड या ब्रोमाइड पर, एसीटोन या मेथिल ऐल्कोहाल में, सोडियम या पोटैशियम आयोडाइड की अभिक्रिया से बनाये जाते हैं।

$$RCl + NaI \longrightarrow RI + NaCl$$

इसी प्रकार ऐल्किल आयोडाइड्स पर AgF की क्रिया से ऐल्किल क्लोराइड्स बनते हैं।

$$RI + AgF \longrightarrow RF + AgI$$

(7) मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों से (हुन्सडीकर अभिक्रिया) (Hunsdiecker reaction)—यह ऐल्किल ब्रोमाइड बनाने की एक अच्छी विधि है। जब मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्ल के सिल्वर लवण को ब्रोमीन से अभिकृत कराते हैं तो 60 90% तक ऐल्किल ब्रोमाइड बनता है। इस अभिक्रिया को हुन्सडीकर अभिक्रिया कहते हैं।

$$RCOOAg + Br_2 \longrightarrow RBr + AgBr + CO_2$$

गुण : भौतिक—मेथिल क्लोराइड, मेथिल ब्रोमाइड तथा एथिल क्लोराइड सामान्य ताप पर गैसें होती हैं। मेथिल आयोडाइड, एथिल ब्रोमाइड तथा आयोडाइड मधुर गंध वाले द्रव हैं।

रासायनिक—रासायनिक अभिक्रियाएँ इनकी समान होती हैं, लेकिन अभिक्रियाशीलता समान नहीं होती। अभिक्रियाशीलता का क्रम इस प्रकार है—आयोडाइड > ब्रोमाइड > क्लोराइड। प्रयोगों द्वारा यह ज्ञात किया गया है कि जहाँ समान ऐल्किल मूलक विभिन्न हैलोजेन परमाणुओं से संलग्नित हों, तो C—I बंध-विच्छेद में न्यूनतम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अर्थात् ऐल्किल आयोडाइड्स सर्वाधिक क्रियाशील एवं क्लोराइड्स न्यूनतम क्रियाशील होते हैं। ऐल्किल ब्रोमाइड्स दोनों के मध्यवर्ती हैं। ऐल्किल हैलाइड्स सहसंयोजक यौगिक हैं। अतः जल या अन्य किसी आयनकारी विलायकों (Ionising solvents) में अविलेय और कार्बनिक विलायकों में विलेय हैं। क्योंकि ऐल्किल यौगिक सहसंयोजक यौगिक हैं, अतः ये $AgNO_3$ के जलीय विलयन की अभिक्रिया से सिल्वर हैलाइड्स का अवक्षेप नहीं देते हैं।

ऐल्किल हैलाइड्स अनेक अभिक्रियाएँ करते हैं, अतः कार्बनिक संश्लेषणों में ये अत्यन्त उपयोगी अभिकर्मक हैं।

कार्बन हैलोजेन बन्ध (C—X जहां X, एक हैलोजेन है) की ध्रुवता

(1) कार्बन-हैलोजेन बन्ध मे हैलोजेन परमाणु अधिक ऋणात्मक होता है, इसलिए कार्बन अधिक धनात्मक हो जाता है ($C^{\delta+}—X^{\delta-}$)।

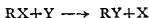
(2) हैलोजेन युक्त कार्बन मे जुडे हुए परमाणुओ या मूलको के इलेक्ट्रॉन धन आवेश की ओर खिच जाते हैं, इसके फलस्वरूप धनात्मक और ऋणात्मक आवेश एक-दूसरे से और दूर हो जाते हैं और इससे उनका द्विध्रुव आघूर्ण कुछ अश तक बढ जाता है। कार्बन-हैलोजेन बन्ध ध्रुवता के बारे मे जानने के लिये कुछ ऐल्किल हैलाइडो के द्विध्रुव आघूर्ण नीचे दिए गए हैं :—

ऐल्किल हेलाइड (RX)	द्विध्रुव आघूर्ण (μ)
CH_3Cl	1 87 D
C_2H_5Cl	2 05 D

ऐल्किल हैलाइड्स मे ध्रुवता होते हुए भी वे जल मे अविलेय होते है, शायद इसलिए कि वे हाइड्रोजन बन्ध बनाने मे अयोग्य होते है।

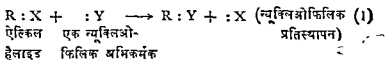
न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ—

विस्तार मे प्रतिस्थापन अभिक्रिया मे एक क्रियात्मक मूलक X का दूसरे क्रियात्मक मूलक Y द्वारा प्रतिस्थापन होता है :

$$RX + Y \longrightarrow RY + X$$

यहा हम केवल ऐल्किल हैलाइड्स की न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं का ही अध्ययन करेंगे। हैलाइड आयन एक बहुत ही दुर्बल बेस है। ऐल्किल हैलाइड्स मे हैलोजेन किसी अन्य अधिक प्रबल बेस द्वारा हैलाइड आयन के रूप मे सहज ही प्रतिस्थापित किया जा सकता है। इन बेसो मे असाझित इलेक्ट्रॉनों का युग्म होता है और वे अपेक्षाकृत धनात्मक स्थान की ओर आकर्षित होते हैं अर्थात् वे नाभिक की ओर आकर्षित होकर अपने इलेक्ट्रॉनों का साझा कराते हैं।

क्षारकीय, इलेक्ट्रॉन-प्रचुर अभिकर्मको को न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक (फिलिक का अर्थ है स्नेही) कहते हैं और इन अभिकर्मको की सहायता से की गई प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ कहते हैं।

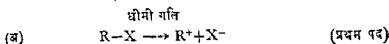
$$R:X + \;:Y \longrightarrow R:Y + \;:X \quad (1)$$

R:X = ऐल्किल हैलाइड; :Y = एक न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक; (न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन)

ऐरिल हैलाइड प्राय इस प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ नहीं देते।

इस प्रकार की अभिक्रिया को S_N (S का प्रयोग प्रतिस्थापन के लिए और N का प्रयोग न्यूक्लिओफिलिक के लिए किया गया है) अभिक्रिया कहते है।

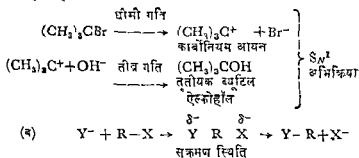
S_N अभिक्रियाओ की क्रियाविधि

उपरोक्त अभिक्रिया (1) निम्न दो प्रकार (अ) व (ब) से हो सकती है :

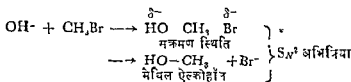
(अ)
$$R-X \xrightarrow{\text{धीमी गति}} R^+ + X^- \quad \text{(प्रथम पद)}$$
$$R^+ + Y^- \xrightarrow{\text{तीव्र गति}} R-Y \quad \text{(द्वितीय पद)}$$

इस अभिक्रिया के प्रथम पद मे कार्बोनियम आयन बनता है। इस क्रियाविधि मे कार्बोनियम आयन बनना सम्पूर्ण क्रिया की दर निर्धारी अवस्था (rate determining stage)* है और इसे S_N1 (प्रतिस्थापन, न्यूक्लिओफिलिक, एक-अणुक) क्रियाविधि कहते हैं।

क्षारीय माध्यम मे तृतीयक ब्यूटिल हैलाइड्स का जल-विश्लेषण इसी क्रियाविधि द्वारा होता है।

$$(CH_3)_3CBr \xrightarrow{\text{धीमी गति}} \underset{\text{कार्बोनियम आयन}}{(CH_3)_3C^+} + Br^-$$
$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \xrightarrow{\text{तीव्र गति}} \underset{\text{तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल}}{(CH_3)_3COH}$$
} S_N1 अभिक्रिया

(ब)
$$Y^- + R-X \rightarrow \underset{\text{सक्रमण स्थिति}}{\overset{\delta-}{Y}\ R\ \overset{\delta-}{X}} \rightarrow Y-R + X^-$$

इस क्रियाविधि मे एक *सक्रमण यौगिक* (intermediate compound) बनता है। यहाँ पुराने बन्धो का टूटना और नये बन्धो का बनना साथ साथ होता है और इसे S_N2 (प्रतिस्थापन, न्यूक्लिओफिलिक, द्विअणुक) क्रियाविधि कहते है।

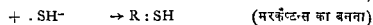
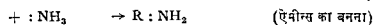
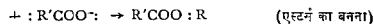
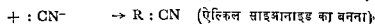
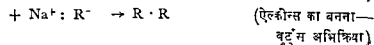
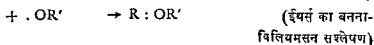
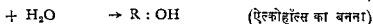
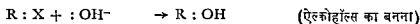
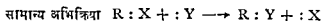
क्षारीय माध्यम मे मथिल हैलाइड्स का जल-विश्लेषण इसी क्रियाविधि द्वारा होता है।

$$OH^- + CH_3Br \longrightarrow \underset{\text{सक्रमण स्थिति}}{\overset{\delta-}{HO}\ CH_3\ \overset{\delta-}{Br}}$$
$$\longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{HO-CH_3} + Br^-$$
} S_N2 अभिक्रिया

*विस्तार के लिए किसी भौतिक रसायन की पुस्तक मे रासायनिक अभिक्रियाओं की काइनेटिक्स (अणुगतिकी) का अध्याय देखो।

प्राइमरी हैलाइड्स की सभी अभिक्रियाएँ, जो नीचे दी गई है, S_N2 क्रियाविधि द्वारा होती हैं।

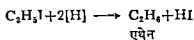
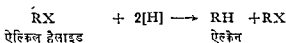
ऐल्किल हैलाइड्स की न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं के उदाहरण—

सामान्य अभिक्रिया $R:X + :Y \longrightarrow R:Y + :X$

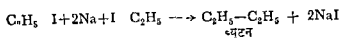
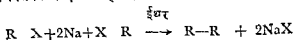
$R:X + :OH^-$	$\rightarrow R:OH$	(ऐल्कोहॉल्स का बनना)
$+ H_2O$	$\rightarrow R:OH$	(ऐल्कोहॉल्स का बनना)
$+ .OR'$	$\rightarrow R:OR'$	(ईथर्स का बनना-विलियमसन सश्लेषण)
$+ Na^+: R^-$	$\rightarrow R \cdot R$	(ऐल्कीन्स का बनना—वुर्ट्स अभिक्रिया)
$+ ^-:C\equiv CR$	$\rightarrow R:C\equiv CR$	(ऐल्काइन्स का बनना)
$+ :I^-$	$\rightarrow R:I$	(ऐल्किल आयोडाइड का बनना)
$+ :CN^-$	$\rightarrow R:CN$	(ऐल्किल साइआनाइड का बनना)
$+ :R'COO^-:$	$\rightarrow R'COO:R$	(एस्टर्स का बनना)
$+ :NH_3$	$\rightarrow R:NH_2$	(ऐमीन्स का बनना)
$+ .SH^-$	$\rightarrow R:SH$	(मरकैप्टन्स का बनना)
$+ :SR^-$	$\rightarrow R:SR$	(थायो ईथर्स का बनना)

ऊपर लगभग सभी मुख्य-मुख्य अभिक्रियाओ की क्रियाविधि के बारे मे बताया जा चुका है। अब हम यहा इन्ही गुणो को बिना क्रियाविधि दिए विस्तार मे समझाएँगे ।

(1) **ऐल्केन्स का निर्माण**—(अ) नवजात हाइड्रोजन द्वारा ऐल्किल हैलाइड्स संगत पैराफिन्स में बदल जाते है। कार्य के लिए आवश्यक नवजात हाइड्राजन C_2H_5OH व धात्विक Na; टिन व HCl, Zn व HCl या यशद-ताम्र युग्म व ऐल्केहॉल आदि की अभिक्रियाओ से प्राप्त की जाती है।

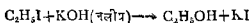
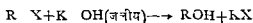
$$\underset{\text{ऐल्किल हैलाइड}}{RX} + 2[H] \longrightarrow \underset{\text{ऐल्केन}}{RH} + RX$$

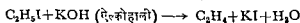
$$C_2H_5I + 2[H] \longrightarrow \underset{\text{एथेन}}{C_2H_6} + HI$$

(ब) ऐल्किल हैलाइड्स वुर्ट्स अभिक्रिया करते हैं। यह अभिक्रिया शुष्क ईथरीय विलयन मे ऐल्किल हैलाइड तथा धात्विक सोडियम में होती है।

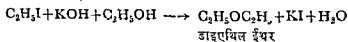
$$R\ X+2Na+X\ R \xrightarrow{\text{ईथर}} R-R + 2NaX$$

$$C_2H_5\ I+2Na+I\ C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-C_2H_5 + 2NaI$$
ब्यूटेन

(2) ऐल्कैनाल्स का निर्माण—आर्द्र Ag_2O या क्षारों के जलीय विलयन के साथ उबाले जाने पर इनका शीघ्रता से ऐल्कोहाल्स मे जलीय अपघटन हो जाता है। इन अभिक्रिया मे हैलोजन परमाणु हाइड्रॉक्सी समूह ($-OH$ वर्ग) से प्रतिस्थापित होकर ऐल्कोहाल्स बनाते है।

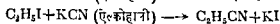
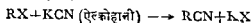
$$R\ X+K\ OH(\text{जलीय}) \longrightarrow ROH+KX$$

$$C_2H_5I+KOH(\text{जलीय}) \longrightarrow C_2H_5OH+KI$$

(3) ऐल्कीन्स का निर्माण—एथिल ऐल्कोहाली KOH के साथ उबाले जाने पर ऐल्किल हैलाइडस ओलिफिन्स बनाते है।

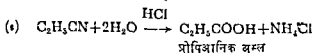
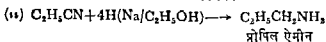
$$C_2H_5I+KOH\ (\text{ऐल्कोहाली}) \longrightarrow C_2H_4+KI+H_2O$$

टिप्पणी—एथिल हैलाइडस निम्न समीकरण के अनुसार अधिक अंश मे डाइएथिल ईथर देते हैं।

$$C_2H_5I+KOH+C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5+KI+H_2O$$
डाइएथिल ईथर

(4) एल्किल साइआनाइडस का निर्माण—ऐल्किल हैलाइडस को जलीय या एथिल ऐल्कोहाली KCN के विलयन के साथ गर्म करने पर ऐल्किल साइआनाइडस प्राप्त होते हैं।

$$RX+KCN\ (\text{ऐल्कोहाली}) \longrightarrow RCN+KX$$

$$C_2H_5I+KCN\ (\text{ऐल्कोहाली}) \longrightarrow C_2H_5CN+KI$$

ऐल्किल साइआनाइड्स बहुत महत्वपूर्ण यौगिक है। ये अम्ल, ऐमीन्स आदि यौगिको के बनाने के उपयोग मे आते है।

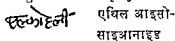
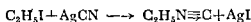
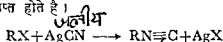
(i) $$C_2H_5CN+2H_2O \xrightarrow{HCl} C_2H_5COOH+NH_4Cl$$
प्रोपिआनिक अम्ल

(ii) $$C_2H_5CN+4H(Na/C_2H_5OH) \xrightarrow{\text{अपचयन}} C_2H_5CH_2NH_2$$
प्रोपिल ऐमीन

क्योंकि ऐल्किल हैलाइड्स के ऐल्किल साइआनाइड्स में परिवर्तन होने पर प्रारम्भिक कार्बनिक यौगिक के अणु में एक कार्बन परमाणु बढ जाता है, अतः यह क्रिया सजातीय श्रेणी में चढने अर्थात् निम्न समजात के उच्च समजात में रूपान्तरण का साधन है (सतृप्त मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स के अध्याय में मेथिल ऐल्कोहॉल का एथिल ऐल्कोहॉल में रूपांतरण देखो)।

(5) *ऐल्किल आइसोसाइआनाइड्स का निर्माण*—जलीय या ऐल्कोहॉली AgCN के विलयन को ऐल्किल हैलाइड्स के साथ गर्म करने पर ऐल्किल आइसो-साइआनाइड्स प्राप्त होते है।

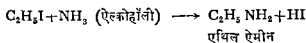
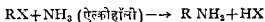
$$RX + AgCN \longrightarrow RN \equiv C + AgX$$

$$C_2H_5I + AgCN \longrightarrow C_2H_5N \equiv C + AgI$$

एथिल आइसो-
साइआनाइड

(6) **ऐमीन्स का निर्माण**—जब ऐल्किल हैलाइड्स अधिक दाब पर अमोनिया के एथिल ऐल्कोहॉली विलयन के साथ गर्म किए जाते है, तो प्राथमिक ऐमीन्स प्राप्त होती हैं। इस अभिक्रिया मे हैलोजेन परमाणु ऐमीनो ($—NH_2$) समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

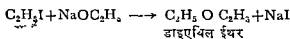
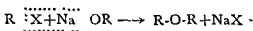
$$RX + NH_3 \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow R\,NH_2 + HX$$

$$C_2H_5I + NH_3 \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow C_2H_5\,NH_2 + HI$$

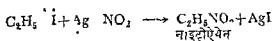
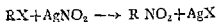
एथिल ऐमीन

(7) **ईथर्स का निर्माण**—जब ऐल्किल हैलाइड्स सोडियम ऐल्कॉक्साइड्स के साथ गर्म किए जाते हैं, तो ईथर्स प्राप्त होते है। (ऐल्कोहॉल के Na या K-व्युत्पन्नो को ऐल्कॉक्साइड्स कहते है)। यह अभिक्रिया **"विलियमसन-संश्लेषण"** कही जाती है।

$$R\,X + Na\,OR \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + NaX$$

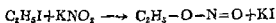
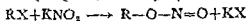
$$C_2H_5I + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5\,O\,C_2H_5 + NaI$$

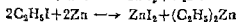
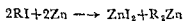
डाइएथिल ईथर

(8) **नाइट्रोपैराफिन्स का निर्माण**—जब $AgNO_2$ के साथ ऐल्किल हैला-इड्स की अभिक्रिया होती है, तो नाइट्रोपैराफिन्स प्राप्त होते हैं। इस अभिक्रिया मे हैलोजेन परमाणु, नाइट्रो ($—NO_2$) समूह द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

$$RX + AgNO_2 \longrightarrow R\,NO_2 + AgX$$

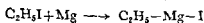
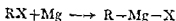
$$C_2H_5\,I + Ag\,NO_2 \longrightarrow C_2H_5NO_2 + AgI$$
नाइट्रोऐथेन

(8) **ऐल्किल नाइट्राइट्स का निर्माण**—जब ऐल्किल हैलाइड्स की पोटैशियम नाइट्राइट से अभिक्रिया होती है तो ऐल्किल नाइट्राइट्स प्राप्त होते हैं।

$$RX + KNO_2 \longrightarrow R{-}O{-}N{=}O + KX$$

$$C_2H_5I + KNO_2 \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}N{=}O + KI$$
एथिल नाइट्राइट

(10) **जिन्क डाइऐल्किल्स (फ्रेन्कलेन्ड्स-अभिकर्मक) का निर्माण**—जब ऐल्किल आयोडाइड्स (क्लोराइड्स व ब्रोमाइड्स क्रिया नहीं करते) ताजा बनी हुई जिंक रेतन से CO_2 के वातावरण में अभिक्रिया करते हैं, तो Zn डाइऐल्किल्स प्राप्त होते हैं।

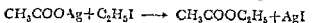
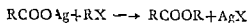
$$2RI + 2Zn \longrightarrow ZnI_2 + R_2Zn$$

$$2C_2H_5I + 2Zn \longrightarrow ZnI_2 + (C_2H_5)_2Zn$$
डाइएथिल जिंक

(11) **ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स (ग्रीन्यार अभिकर्मक) का निर्माण**—जब ऐल्किल हैलाइड्स की Mg के बारीक चूर्ण से शुष्क ईथरीय विलयन में अभिक्रिया होती है तो ऐल्किल Mg-हैलाइड्स (ग्रीन्यार अभिकर्मक) बनते हैं।

$$RX + Mg \longrightarrow R{-}Mg{-}X$$

$$C_2H_5I + Mg \longrightarrow C_2H_5{-}Mg{-}I$$
एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड

ये यौगिक संश्लेषिक कार्बनिक रसायनज्ञ के हाथ के महत्त्वपूर्ण औजार हैं।

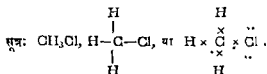
(12) **एस्टर्स का निर्माण**—कार्बनिक अम्लों के रजत लवण जब एल्कोहॉली विलयन में ऐल्किल हैलाइड्स से अभिक्रिया करते हैं, तो एस्टर्स बनते हैं।

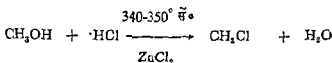
$$RCOOAg + RX \longrightarrow RCOOR + AgX$$

$$CH_3COOAg + C_2H_5I \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgI$$
एथिल ऐसीटेट

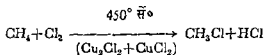
उपयोग—ये साधारणतया कार्बनिक रसायन में संश्लेषिक-अभिकर्मकों (synthetic reagents) के रूप में प्रयुक्त होते हैं। मेथिल तथा एथिल क्लोराइड्स स्थानीय निश्चेतकों के रूप में भी काम आते हैं।

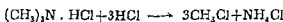
कुछ व्यक्तिगत सदस्य

क्लोरो मेथेन, मेथिल क्लोराइड

सूत्र: CH_3Cl, $H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl$, या $H\times\underset{H}{\overset{H}{C}}\times\ddot{Cl}:$

बनाने की विधियाँ—(*i*) व्यापारिक निर्माण मे निर्जल $ZnCl_2$ की उपस्थिति मे *HCl गैस की 340-350° सें० पर,* मेथिल ऐल्कोहॉल पर क्रिया से बनाई जाती है।

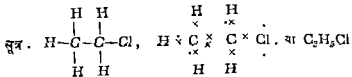
$$CH_3OH + HCl \xrightarrow[ZnCl_2]{340\text{-}350^\circ \text{ सें०}} CH_3Cl + H_2O$$

(*ii*) यह नाइट्रोजन से तनुकृत क्लोरीन एवं मेथेन की अभिक्रिया से भी तैयार की जाती है। प्रक्रम को इस प्रकार नियन्त्रित किया जाता है कि अधिक अंश मे मेथिल क्लोराइड की ही प्राप्ति हो। मेथेन शुष्क क्लोरीन के साथ 10 : 1 के अनुपात (आयतनात्मक) मे मिलाई जाती है तथा मिश्रण 450° सें० पर आंशिक अपचित क्यूप्रिक क्लोराइड (उत्प्रेरक) पर से प्रवाहित किया जाता है। अभिक्रिया 20 सेकंड से अधिक नही होने दी जाती है।

$$CH_4+Cl_2 \xrightarrow[(Cu_2Cl_2+CuCl_2)]{450^\circ \text{ सें०}} CH_3Cl+HCl$$

(*iii*) ट्राइमेथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड को हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ अधिक दाब पर गर्म करने से भी यह प्राप्त होती है।

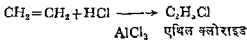
$$(CH_3)_3N \cdot HCl+3HCl \longrightarrow 3CH_3Cl+NH_4Cl$$

गुण एवं उपयोग—यह रंगहीन गैस है। क्वथनांक —24° सें० है। जल मे विलेय है लेकिन एथिल ऐल्कोहॉल मे अत्यन्त शीघ्रता से विलेय है। यह ऐल्किल हैलाइड्स की सभी सामान्य क्रियाएँ दिखाती है।

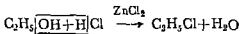
यान्त्रिक रेफ्रिजरेटरो मे यह प्रशीतक के रूप मे काम मे आती है। यह निम्न ताप विलायक (Low Temperature Solvent) एवं मेथिल सेलुलोस के निर्माण मे मेथिलन-कारक (Methylating agent) के रूप मे भी काम आती है।

क्लोरोएथेन, एथिल क्लोराइड

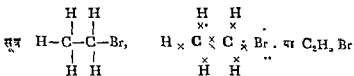
सूत्र . $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Cl$, $H \times \overset{H}{\underset{H}{C}} \times \overset{H}{\underset{H}{C}} \times Cl$. या C_2H_5Cl

बनाने की विधियां—(i) यह व्यापार में एथिलीन पर $AlCl_3$ की उपस्थिति में 35-40° सें० पर HCl गैस की अभिक्रिया से बनाई जाती है ।

$$CH_2=CH_2+HCl \xrightarrow[AlCl_3]{35\text{-}40^\circ \text{ सें०}} C_2H_5Cl$$

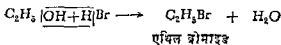
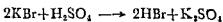
एथिल क्लोराइड

(ii) अधिक दाब पर 95% C_2H_5OH तथा HCl गैस के मिश्रण को 145° सें० पर 45% $ZnCl_2$ विलयन युक्त अभिक्रिया पात्र (Reactor) में प्रवाहित करने पर भी यह तैयार होती है ।

$$C_2H_5\boxed{OH+H}Cl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl+H_2O$$

गुण तथा उपयोग—यह रंगहीन, रोचक गंध वाली गैस है। क्वथनांक 12·5° सें० है । उपरोक्त ऐल्किल हैलाइड्स की सभी क्रियाएँ यह भी दिखाती है । मुख्य रूप से यह टेट्राएथिल लैड के निर्माण में प्रयुक्त होती है । यह एथिल सेलुलोस बनाने के काम में आती है । प्रशीतक तथा संश्लिष्ट रबड के निर्माण में यह उत्प्रेरक के रूप में भी काम में आती है ।

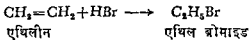
ब्रोमो एथेन, एथिल ब्रोमाइड

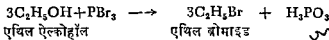
सूत्र $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Br$, $H \times \overset{H}{\underset{H}{C}} \times \overset{H}{\underset{H}{C}} \times Br$. या C_2H_5Br

बनाने की विधियां—(i) परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, सान्द्र H_2SO_4 तथा KBr के मिश्रण के आसवन से प्राप्त होता है ।

$$2KBr+H_2SO_4 \longrightarrow 2HBr+K_2SO_4$$

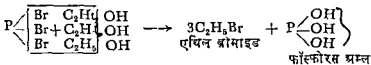
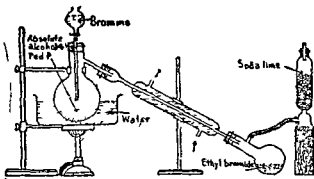
$$C_2H_5\boxed{OH+H}Br \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

एथिल ब्रोमाइड

(ii) एथिलीन पर (जो कि पेट्रोलियम के भंजन से प्राप्त होती है) HBr की क्रिया से इसका व्यापारिक पैमाने पर निर्माण होता है।

$$\underset{\text{एथिलीन}}{CH_2=CH_2}+HBr \longrightarrow \underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{C_2H_5Br}$$

(iii) लाल फॉस्फोरस तथा ब्रोमीन की एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से भी यह प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{3C_2H_5OH}+PBr_3 \longrightarrow \underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{3C_2H_5Br} + H_3PO_3$$

प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला मे एथिल ब्रोमाइड लाल फॉस्फोरस व ब्रोमीन की एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से बनाया जाता है।

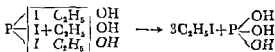
$$P_4+6Br_2 \longrightarrow 4PBr_3$$

$$P\begin{cases} Br \quad C_2H_5 \; OH \\ Br + C_2H_5 \; OH \\ Br \quad C_2H_5 \; OH \end{cases} \longrightarrow \underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{3C_2H_5Br} + \underset{\text{फॉस्फोरस अम्ल}}{P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}}$$

एक आसवन फ्लास्क मे परिशुद्ध ऐल्कोहॉल तथा लाल फॉस्फोरस की तोली हुई मात्रा लेते हैं। इस फ्लास्क मे पर्याप्त ब्रोमीन की मात्रा युक्त टोटीदार कीप तथा लीबिग सघनित्र व ग्राही पात्र लगा होता है (देखो चित्र 11.1)। ग्राही पात्र एक सोडा-लाइम टावर, जो कि अभिक्रिया काल मे निर्मित HBr धूम का अवशोषण करता है, से सम्बन्धित होता है। फ्लास्क शीत जल की कुंडिका मे रखा जाता है। ब्रोमीन टोटीदार कीप की सहायता से शनैः शनैः डाली जाती है। अभिक्रिया तुरन्त आरम्भ हो जाती है और ऊष्मा निकलती है। ब्रोमीन की आवश्यक मात्रा डालने के बाद फ्लास्क कुछ घन्टो के लिए रख दिया जाता है। तब टोटीदार कीप को हटाकर

चित्र 11.1. एथिल ब्रोमाइड बनाने की विधि

थर्मामीटर लगा देते हैं और अन्तर्वस्तुओं का आसवन 60° सें० (C_2H_5Br का क्वथनांक $38 \cdot 5^\circ$ सें० है) पर किया जाता है। आसुत में एथिल ब्रोमाइड होता है जो कि ग्राही पात्र के पेंदे में भारी तैलीय द्रव के रूप में एकत्रित हो जाता है। यह ऐल्कोहॉल, HBr आदि से सदूषित होता है। अब आसुत को पृथक्कारी कीप में डालते हैं तथा एथिल ब्रोमाइड की नीचे की तह को अशुद्धियों से पृथक् कर लेते हैं। तैलीय द्रव तब Na_2CO_3 के तनु विलयन के साथ हिलाया जाता है जिससे HBr व ऐल्कोहॉल की अशुद्धियां दूर हो जाती हैं।

अन्त में एथिल ब्रोमाइड को जल के साथ धोते हैं, निर्जलीकरण के लिए पघूज किए हुए $CaCl_2$ के साथ हिलाते हैं और तब पुन आसवन कर लेते हैं। फलतः शुद्ध एथिल ब्रोमाइड प्राप्त होता है।

आयोडो एथेन, एथिल आयोडाइड, C_2H_5I—आयोडाइड व्युत्पन्न (उदाहरणार्थ C_2H_5I) लगभग उपरोक्त प्रकार से ही बनाते हैं। अन्तर केवल इतना होता है कि आयोडीन और लाल फॉस्फोरस फ्लास्क में लेते हैं तथा ऐल्कोहॉल टोंटीदार कीप से डालते हैं।

$$P\begin{cases} I \quad C_2H_5 \mid OH \\ I + C_2H_5 \mid OH \\ I \quad C_2H_5 \mid OH \end{cases} \longrightarrow 3C_2H_5I + P\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

गुण तथा उपयोग—एथिल ब्रोमाइड और एथिल आयोडाइड रंगहीन द्रव हैं, क्वथनांक क्रमशः $38 \cdot 5^\circ$ सें० व 70° सें० है। ये ऐल्किल हैलाइड्स की सभी सामान्य क्रियाएँ दिखाते हैं। एथिल ब्रोमाइड स्थानीय निश्चेतक (local anaesthetic) के रूप में और एथिलनकारक (ethylating agent) के रूप में कार्बनिक यौगिकों के संश्लेषण में प्रयुक्त होता है।

डाइ हैलोजेन व्युत्पन्न (Dihalogen Derivatives)—जब ऐल्केन्स के हाइड्रोजन परमाणु दो हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होते हैं, तो डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न प्राप्त होते हैं।

डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न दो प्रकार के होते हैं —

(1) जेम डाइ-हेलाइड्स (Gem dihalides)—इनमें दोनों हैलोजेन परमाणु एक ही कार्बन परमाणु पर संलग्नित होते हैं। जैसे

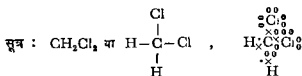
CH_2Cl_2 (डाइक्लोरो मेथेन), CH_3CHCl_2 (1, 1-डाइक्लोरो एथेन या एथिलिडीन क्लोराइड) आदि।

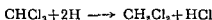
(*ii*) मूलाभ डाइ हैलाइड्स (Vicinal dihalides)—इनमे दोनो हैलोजेन परमाणु निकटवर्ती कार्बन परमाणुओ पर अलग-अलग सलगित होते है । जैसे

Cl—CH_2—CH_2—Cl (1, 2-डाइक्लोरोएथेन या एथिलीन डाइक्लोराइड), Br—CH_2—CH_2—Br (1, 2-डाइब्रोमो एथेन या एथिलीन डाइब्रोमाइड) आदि ।

कुछ मुख्य डाइ-हैलोजेन व्युत्पन्न निम्न-वर्णित है :

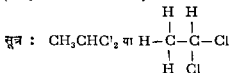
डाइक्लोरो मेथेन, मेथिलीन क्लोराइड

सूत्र : CH_2Cl_2 या $H-\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle H}{C}}-Cl$, $H\times\overset{\displaystyle :\ddot{Cl}:}{\underset{\displaystyle H}{C}}\times\ddot{Cl}:$

बनाने की विधियां—(*i*) पहले यह व्यापारिक पैमाने पर क्लोरोफॉर्म के आंशिक अपचयन से (एथिल ऐल्कोहॉली विलयन मे Zn और HCl द्वारा) बनाया जाता था ।

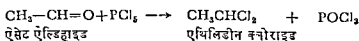
$$CHCl_3+2H \longrightarrow CH_2Cl_2+HCl$$

(*ii*) व्यापारिक पैमाने पर यह CCl_4 के अपचयन से (लोहा तथा जल द्वारा) क्लोरोफार्म, $CHCl_3$ बनाते समय उप-उत्पाद के रूप में प्राप्त होता है ।

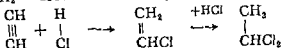
गुण तथा उपयोग—यह एक द्रव है, क्वथनाक 40·2° सें० है । औद्योगिक विलायकों के रूप में प्रयुक्त होता है । वातानुकूलन उपस्कर (air-conditioning equipment) मे यह प्रशीतक के रूप मे भी काम आता है । इसकी वाष्प और वायु का मिश्रण विस्फोटक नही होता है ।

1, 1-डाइक्लोरो एथेन (1, 1-Dichloro ethane) : एथिलिडीन डाइक्लोराइड (Ethylidene dichloride)

सूत्र : CH_3CHCl_2 या $H-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Cl}{C}}-Cl$

यह एथिलीन क्लोराइड यौगिक का समावयवी है ।

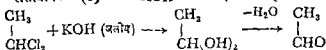
बनाने की विधिया—(*i*) यह CH_3CHO पर PCl_5 की अभिक्रिया से प्राप्त होता है ।

$$\underset{\text{ऐसेट ऐल्डिहाइड}}{CH_3-CH=O}+PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{एथिलिडीन क्लोराइड}}{CH_3CHCl_2} + POCl_3$$

(*ii*) C_2H_2 पर HCl की क्रिया से भी यह प्राप्त होता है।

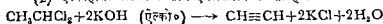
$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CHCl \end{matrix} \xrightarrow{+HCl} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix}$$

वाइनिल क्लोराइड एथिलिडीन क्लोराइड

गुण . भौतिक—यह रंगहीन द्रव है, क्वथनांक 58° सें० है।

रासायनिक—(1) जलीय KOH के साथ ऐसेटऐल्डिहाइड बनाती है।

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{matrix} + KOH\ (\text{जलीय}) \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(OH)_2 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

एथिलिडीन क्लोराइड ऐसेट-ऐल्डिहाइड

(2) ऐल्कोहॉली पोटाश के साथ ऐसीटिलीन बनाती है।

$$CH_3CHCl_2 + 2KOH\ (\text{ऐल्को०}) \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O$$

एथिलिडीन क्लोराइड

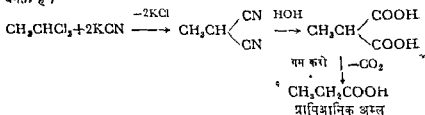
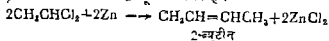
(3) KCN के साथ क्रिया—यह पोटैशियम साइआनाइड के साथ क्रिया कर एथिलिडीन डाइसाइनाइड बनाती है जिसके जल-विश्लेषण से प्रोपिऑनिक अम्ल बनता है।

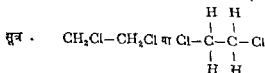
$$CH_3CHCl_2 + 2KCN \xrightarrow{-2KCl} CH_3CH\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix} \xrightarrow{HOH} CH_3CH\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

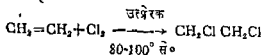
$$\xrightarrow[\text{गर्म करो}]{-CO_2} CH_3CH_2COOH$$

प्रापिआनिक अम्ल

(4) Zn के साथ क्रिया—2-ब्यूटीन बनाती है।

$$2CH_3CHCl_2 + 2Zn \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + 2ZnCl_2$$

2-ब्यूटीन

1, 2-डाइक्लोरो एथेन, एथिलीन डाइक्लोराइड (Ethylene dichloride)

सूत्र . CH_2Cl-CH_2Cl या $Cl-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl$

बनाने की विधियाँ—व्यापार में यह एथिलीन और क्लोरीन के मिश्रण को 80°-100° सें० पर कॉपर, लोहा या निर्जल $CaCl_2$ पर प्रवाहित करने से बनाया जाता है।

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow[80\text{-}100^\circ \text{ सें०}]{\text{उत्प्रेरक}} CH_2Cl\,CH_2Cl$$

(ii) एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन व एथिल क्लोराइड बनाते समय यह उप-उत्पाद (by-product) के रूप में प्राप्त होता है।

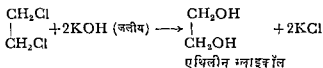
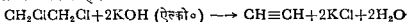
गुण भौतिक—यह रंगहीन, अज्वलनशील, तेलीय द्रव है, क्वथनांक 83·5° से० है। स्वाद मधुर होता है, लेकिन इसकी वाष्प उत्तेजक प्रभाव दिखाती है।

रासायनिक—(1) जलीय KOH के साथ एथिलीन ग्लाइकाल बनाती है।

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2KOH \text{ (जलीय)} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2KCl$$

एथिलीन ग्लाइकॉल

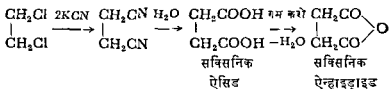
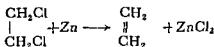
(2) ऐल्कोहॉली KOH के साथ एथिलिडीन डाइक्लोराइड की भांति ऐसीटिलीन बनाती है।

$$CH_2ClCH_2Cl + 2KOH \text{ (ऐल्को०)} \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O$$

(3) KCN के साथ क्रिया करने और फिर जल विश्लेषण कराने पर सक्सिनिक अम्ल बनाती है जिसे गर्म करने पर सक्सिनिक एन्हाइड्राइड बनता है।

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{2KCN} \begin{matrix} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{\text{गर्म करो}} \begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>O$$

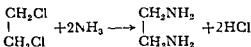
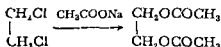
सक्सिनिक ऐसिड — सक्सिनिक ऐन्हाइड्राइड

(4) जिन्क और मेथनॉल के साथ गर्म करने पर एथिलीन बनाती है।

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + Zn \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + ZnCl_2$$

(5) NH_3 के साथ 100° से० पर गर्म करने पर एथिलीन डाइऐमीन बनाती है।

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2NH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + 2HCl$$

(6) सोडियम ऐसीटेट के साथ गर्म करने पर एथिलीन डाइऐसीटट बनाती है।

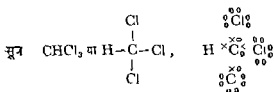
$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \xrightarrow{CH_3COONa} \begin{matrix} CH_2OCOCH_3 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{matrix}$$

उपयोग—यह तेल, वसा, मोम और ग्रीज़ तथा लैकर के विलायक (lacquer s solvent) के रूप में काम आता है।

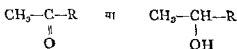
पैराफिन्स के ट्राइहैलोजेन व्युत्पन्न (Tri-halogen Derivatives of the Paraffins)—जब ऐल्केन्स के तीन हाइड्रोजन परमाणु तीन हैलोजेन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होते है तो ट्राइ हैलोजेन व्युत्पन्न प्राप्त होते है। सबसे मुख्य ट्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्न मेथन के होते हैं। इनमे से क्लोरोफार्म ($CHCl_3$) तथा आयोडो-फार्म (CHI_3) जो औषध-कार्यों (medicinal purposes) मे बहुतायत से उपयोग मे आते हैं, का ही यहा हम विस्तार में वणन करगे।

क्लोरोफार्म (ट्राइ-क्लोरो मेथेन, Chloroform, Tri-chloro methane)

सूत्र $CHCl_3$ या

$$H-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}}-Cl,$$

(इलेक्ट्रॉन-बिंदु संरचना: H ×C Cl, ऊपर Cl, नीचे C)

हैलोफार्म अभिक्रिया (Haloform Reaction)—यह अभिक्रिया निम्न सरचना वाले यौगिको द्वारा दी जाती है —

$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \quad \text{या} \quad CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-R$$

जहा R=H परमाणु या ऐल्किल समूह

जब कभी भी उपरोक्त सरचना वाले पदार्थों को हैलोजेन व क्षार के साथ गर्म किया जाता है तो हैलाफार्म CHX_3 प्राप्त होता है, जहा X=F Cl, Br या I और इस अभिक्रिया को हैलोफार्म अभिक्रिया कहते हैं। विशिष्ट अभिक्रियाओं के लिए क्लोरोफार्म और आयोडोफार्म के बनाने की विधिया देखो।

बनाने की विधिया एव औद्योगिक निर्माण

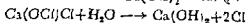
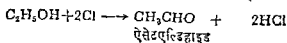
(1) क्लोरोफार्म प्रयोगशाला मे और व्यापारिक पैमाने पर एथिल ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन चूर्ण के साथ गर्म करने पर प्राप्त होता है।

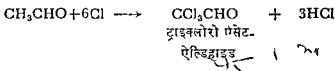
रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि (Mechanism)—विरजक चूर्ण जल के साथ क्रिया कर नवजात क्लोरीन तथा $Ca(OH)_2$ बनाता है।

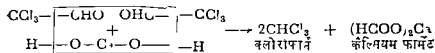
$$Ca(OCl)Cl+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+2Cl$$

नवजात क्लोरीन दो कार्य करती है—

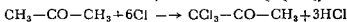
(अ) एथिल एल्कोहॉल को ऐसटऐल्डिहाइड मे उपचित करती है।

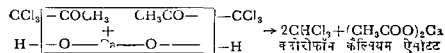
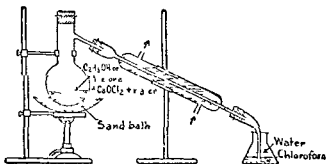
$$C_2H_5OH+2Cl \longrightarrow \underset{\text{ऐसेटएल्डिहाइड}}{CH_3CHO} + 2HCl$$

(ब) ऐसेटऐल्डिहाइड का ट्राइक्लोरो ऐसेटऐल्डिहाइड मे क्लोरीनीकरण करती है।

$$CH_3CHO + 6Cl \longrightarrow \underset{\text{ट्राइक्लोरो ऐसेट-ऐल्डिहाइड}}{CCl_3CHO} + 3HCl$$

इस प्रकार निर्मित ट्राइक्लोरो ऐसेटऐल्डिहाइड या क्लोरल का $Ca(OH)_2$ द्वारा जलीय-अपघटन होता है व क्लोरोफार्म बनता है।

$$\begin{array}{l} CCl_3-\boxed{-CHO \quad OHC-}-CCl_3 \\ \qquad\quad + \\ H-\boxed{-O-Ca-O-}-H \end{array} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोफार्म}}{2CHCl_3} + \underset{\text{कैल्सियम फार्मेट}}{(HCOO)_2Ca}$$

लेकिन यदि प्रारम्भिक पदार्थ ऐसीटोन उपयोग में लिया जाता है, तो अभिक्रिया इस प्रकार होती है—

(अ) ऐसीटोन का ट्राइक्लोरो एसीटोन में क्लोरीनीकरण (क्योंकि नवजात क्लोरीन के मंद आक्सीकारक प्रभाव से एसीटोन आक्सीकृत नहीं होता है)—

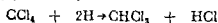
$$CH_3-CO-CH_3 + 6Cl \longrightarrow CCl_3-CO-CH_3 + 3HCl$$

(ब) ट्राइक्लोरो ऐसीटोन के $Ca(OH)_2$ द्वारा जलीय-अपघटन से क्लोरोफॉर्म बनाना—

$$\begin{array}{l} CCl_3\boxed{-COCH_3 \quad CH_3CO-}-CCl_3 \\ \qquad\quad + \\ H-\boxed{-O-Ca-O-}-H \end{array} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{2CHCl_3} + \underset{\text{कैल्सियम ऐसीटेट}}{(CH_3COO)_2Ca}$$

प्रयोगशाला विधि का वर्णन—एक ग्राही पात्र तथा संघनित्र से आसंजित (Fitted) निकास नली युक्त गोल पेंदे वाले सिलिका फ्लास्क में C_2H_5OH या CH_3COCH_3 विरंजक चूर्ण तथा जल के मिश्रण का आसवन करने से क्लोरोफॉर्म

चित्र 11.2. क्लोरोफॉर्म बनाने की विधि

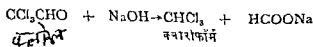
प्राप्त होता है (देखो चित्र 11.2)। नलिका का सिरा ग्राही पात्र में भरे हुए जल में डूबा होता है। फ्लास्क को वाष्प ऊष्मक पर गर्म करते है। आरम्भ में अभिक्रिया तेजी से होती है। इस प्रकार निर्मित क्लोरोफॉर्म 61° से० पर वाष्पित होता है व आसुत ग्राही पात्र में एकत्रित होता है। क्लोरोफार्म जल से भारी व उसमें अमिश्रणीय होने के कारण ग्राही के पेंदे में नीचे बैठ जाता है। जल से यह पृथक्कारी कीप द्वारा अलग किया जाता है तथा तनु NaOH विलयन एवं जल से धोकर शोधन करते हैं। तब यह फ्यूज हुए $CaCl_2$ पर सुखाया जाता है। शुष्क क्लोरोफॉर्म का आगे परिशोधन के लिए, पुनः जल ऊष्मक पर आसवन किया जाता है।

(2) बड़े पैमाने पर या प्रयोगशाला में यह C_2H_5OH अथवा $CH_3-CO-CH_3$ की उपस्थिति में 20% NaCl या KCl के विलयन का वैद्युत-अपघटन करने पर भी प्राप्त होता है। वैद्युत-अपघटन पर क्लोराइड, क्लोरीन तथा NaOH या KOH देता है। तब क्लोरीन ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन से क्रिया कर क्लोरल या ट्राइक्लोरो-ऐसीटोन बनाती है जो कि क्षार के साथ क्लोरोफॉर्म बनाते है। अभिक्रिया की क्रियाविधि ठीक उसी प्रकार की है जैसा कि प्रथम विधि में बताया है।

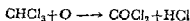
(3) आर्द्र लोह (moist iron) द्वारा CCl_4 के आंशिक अपचयन से—

$$CCl_4 + 2H \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

(4) विशुद्ध क्लोरोफॉर्म शुद्ध क्लोरल व शुद्ध NaOH की अभिक्रिया से प्राप्त किया जा सकता है।

$$CCl_3CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

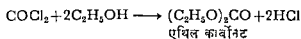
क्लोरल क्लोरोफॉर्म

गुण : भौतिक—क्लोरोफॉर्म रंगहीन, मधुर गंधयुक्त द्रव है। जल में अविलेय तथा उससे भारी है। यह अज्वलनशील व महत्वपूर्ण निश्चेतक है। चेतना खो देता है। क्वथनांक 61° सें० है।

रासायनिक—(1) उपचयन—प्रकाश और वायु के अनावरण पर यह उपचित होकर HCl तथा कार्बोनिल क्लोराइड ($COCl_2$) अर्थात् फॉस्जीन गैस (Phosgene gas) बनाता है। फॉस्जीन अत्यन्त विषाक्त गैस है।

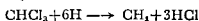
$$CHCl_3 + O \longrightarrow COCl_2 + HCl$$

यदि क्लोरोफार्म अच्छे डाटदार गहरे भूरे या नीले रंग की बोतल में लगभग 1% एथिल ऐल्कोहाल के साथ रखा जाय, तो विषाक्त कार्बोनिल क्लोराइड में इसका अपघटन होना रोका जा सकता है। गहरे रंग की बोतल प्रकाश के लिए

आवरण बन जाती है तथा एथिल ऐल्कोहाल सूक्ष्म मात्रा मे बनी हुई $COCl_2$ से क्रिया कर अविषाक्त एथिल कार्बोनेट बनाता है।

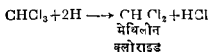
$$COCl_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5O)_2CO + 2HCl$$

एथिल कार्बोनेट

क्लोरोफॉर्म की शुद्धता का परीक्षण—शुद्ध क्लोरोफार्म $AgNO_3$ विलयन के साथ श्वेत अवक्षप नही देता है जबकि अशुद्ध $CHCl_3$ (प्रकाश व वायु के अनावरण से उत्पन्न HCl तथा $COCl_2$ युक्त) AgCl का श्वेत अवक्षेप देता है।

(2) **अपचयन**—उच्च ताप पर यशद धूल व जल के साथ गर्म किये जाने पर मेथेन प्राप्त होती है।

$$CHCl_3 + 6H \longrightarrow CH_4 + 3HCl$$

इसके विपरीत Zn और HCl द्वारा एथिल ऐल्कोहाली विलयन मे अपचयन करने से मेथिलीन क्लोराइड प्राप्त होता है।

$$CHCl_3 + 2H \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

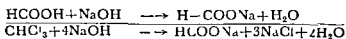
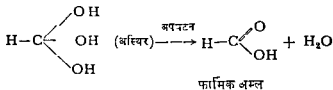
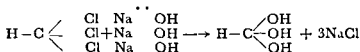
मेथिलीन क्लोराइड

(3) **जल अपघटन**—क्लोरोफार्म यदि सान्द्र जलीय अथवा ऐल्कोहाली क्षार के साथ उबाला जाय तो इसका फार्मिक अम्ल मे जल अपघटन (hydrolysis) हो जाता है

$$H-C\begin{cases}Cl & Na & OH\\ Cl+ & Na & OH\\ Cl & Na & OH\end{cases} \longrightarrow H-C\begin{cases}OH\\ OH\\ OH\end{cases} + 3NaCl$$

$$H-C\begin{cases}OH\\ OH\\ OH\end{cases} \text{(अस्थिर)} \xrightarrow{\text{अपघटन}} H-C\begin{cases}=O\\ OH\end{cases} + H_2O$$

फार्मिक अम्ल

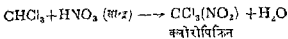
$$HCOOH + NaOH \longrightarrow H-COONa + H_2O$$

$$CHCl_3 + 4NaOH \longrightarrow HCOONa + 3NaCl + 2H_2O$$

(4) **सिल्वर चूर्ण के साथ क्रिया**—क्लोरोफाम को रजत-चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन प्राप्त होती है।

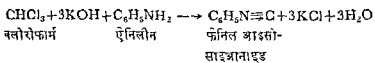
$$2CHCl_3 + 6Ag \longrightarrow C_2H_2 + 6AgCl$$

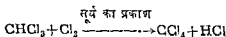
क्लोरोफाम

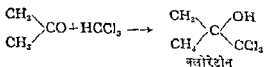
(5) सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से क्रिया — सान्द्र HNO_3 की अभिक्रिया से यह क्लोरोपिक्रिन (Chloropicrin) बनाता है। इस क्रिया में क्लोरोफार्म का H-परमाणु नाइट्रो समूह ($-NO_2$) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

$$CHCl_3 + HNO_3 \text{ (सान्द्र)} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोपिक्रिन}}{CCl_3(NO_2)} + H_2O$$

(6) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया या आइसोसाइआनाइड परीक्षण—यह क्लोरोफार्म तथा प्राथमिक ऐमीन्स (अर्थात् ऐमीनो—NH_2 समूह वाले यौगिक) की सूक्ष्म परख (delicate test) है।

जब थोडा सा क्लोरोफार्म, कुछ बूंद ऐनिलीन एवं ऐल्कोहाली KOH के साथ गर्म किया जाता है तो फेनिल आइसोसाइआनाइड बनता है। फेनिल आइसो-साइआनाइड शीघ्रता से अपनी अरुचिकर—अभिलाक्षणिक दुर्गन्ध से पहचान लिया जाता है।

$$\underset{\text{क्लोरोफार्म}}{CHCl_3} + 3KOH + \underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} \longrightarrow \underset{\text{फेनिल आइसोसाइआनाइड}}{C_6H_5N \rightleftharpoons C} + 3KCl + 3H_2O$$

(7) क्लोरीन से—सूर्य के प्रकाश में क्लोरीन की अभिक्रिया से यह कार्बन टेट्राक्लोराइड बनाता है।

$$CHCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{\text{सूर्य का प्रकाश}} CCl_4 + HCl$$

(8) ऐसीटोन के साथ सघनन (Condensation)—KOH की उपस्थिति में यह ऐसीटोन के साथ आसानी से सघनित होकर क्लोरटोन (chloretone) बनाता है। यह निद्राकारी (hynpotic) के रूप में, विशेषकर 'समुद्री बीमारी' में दी जाती है।

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + HCCl_3 \longrightarrow \underset{\text{क्लोरेटोन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ CCl_3 \end{matrix}}$$

उपयोग—यह निम्न कार्यों में उपयोग में आता है—

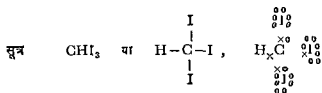
(i) औषध-कार्यों में निश्चेतक के रूप में।

(ii) वसा, मोम, रेजिन्स, रबड़ आदि के विलायक के रूप में।

(iii) कीटनाशक के रूप में।

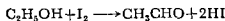
(iv) प्रयोगशाला में ब्रोमाइड, आयोडाइड आदि के परीक्षण में।

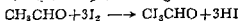
आयोडोफॉर्म, ट्राइआयोडो मेथेन (Iodoform, Tri iodo methane)

सूत्र CHI_3 या $H-\overset{\displaystyle I}{\underset{\displaystyle I}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-I$, $H_{\times}\overset{\times\circ}{C}$ ..I..

बनाने की विधियाँ —आयोडोफॉर्म एल्कोहॉल या ऐसीटोन पर आयोडीन एव दाहक क्षार की अभिक्रिया से तैयार किया जाता है। यह हैलोफॉर्म अभिक्रिया (Haloform reaction) कहलाती है। अभिक्रिया की क्रियाविधि क्लोरोफार्म के समान ही है।

आयोडीन की अभिक्रिया निम्न दो प्रकार से होती है

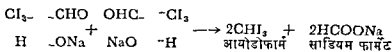
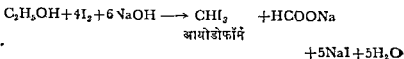
(i) एथिल ऐल्कोहॉल का ऐसेटऐल्डिहाइड मे उपचयन—

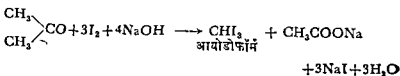
$$C_2H_5OH+I_2 \longrightarrow CH_3CHO+2HI$$

(ii) एसेटऐल्डिहाइड का ट्राइ-आयाडो व्युत्पन्न मे आयोडीनीकरण—

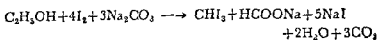
$$CH_3CHO+3I_2 \longrightarrow \underset{\text{ट्राइआयोडो-ऐसेटऐल्डिहाइड}}{CI_3CHO}+3HI$$

ट्राइआयोडो ऐसेटऐल्डिहाइड का NaOH द्वारा जल-अपघटन होता है ; फलत आयोडोफॉर्म प्राप्त होता है।

$$\begin{array}{ccc} CI_3- -CHO & & OHC- -CI_3 \\ H \quad -ONa & + & NaO \quad -H \end{array} \longrightarrow \underset{\text{आयोडोफार्म}}{2CHI_3} + \underset{\text{सोडियम फार्मेट}}{2HCOONa}$$

सब पदो को जोडने पर—

$$C_2H_5OH+4I_2+6NaOH \longrightarrow \underset{\text{आयोडोफॉर्म}}{CHI_3} +HCOONa +5NaI+5H_2O$$

यदि एथिल ऐल्कोहॉल के स्थान पर ऐसीटोन लिया जाय तो आयोडोफॉर्म इस प्रकार बनता है

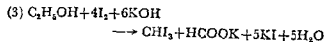
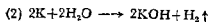
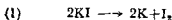
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO+3I_2+4NaOH \longrightarrow \underset{\text{आयोडोफॉर्म}}{CHI_3} + CH_3COONa +3NaI+3H_2O$$

प्रयोगशाला विधि—लगभग 25 ग्राम सोडियम कार्बोनेट 10 मिली जल में घोलते हैं। विलयन को 250 मिली क्षमता वाले गोल पेंदी वाले फ्लास्क में लेकर 20 मिली एथिल ऐल्कोहॉल अथवा ऐसीटोन के साथ हिलाते है। मिश्रण को लगभग 70° सें० तक गर्म करते हैं, व शनैः शनैः लगभग 15 ग्राम चूर्णित आयोडीन डालते हैं। जब आयोडीन का रंग अप्रकट हो जाता है, द्रव को ठंडा करते हैं, CHI_3 के पीले क्रिस्टल अलग हो जाते हैं। इन्हें छानते है, जल से धोकर एथिल ऐल्कोहॉल द्वारा इसका पुनः क्रिस्टलन कर लेते है।

$$C_2H_5OH+4I_2+3Na_2CO_3 \longrightarrow CHI_3+HCOONa+5NaI+2H_2O+3CO_2$$

औद्योगिक निर्माण—एथिल ऐल्कोहॉल या ऐसीटोन मिले हुए KI के जलीय विलयन का वैद्युत-अपघटन करने से आयोडोफॉर्म का वृहत्मान निर्माण किया जाता है। वैद्युत अपघटन के समय ताप 70° से० रखा जाता है। आयोडीन ऐनोड पर तथा KOH कैथोड पर बनता है। इस प्रकार उत्पन्न आयोडीन तथा KOH, एथिल ऐल्कोहॉल अथवा $CH_3-CO-CH_3$ से उपरोक्त क्रियाविधि से अभिक्रिया कर आयोडोफार्म बनाते हैं।

वैद्युत अपघटन के समय की अभिक्रियाएँ—

(1) $2KI \longrightarrow 2K+I_2$

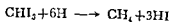
(2) $2K+2H_2O \longrightarrow 2KOH+H_2\uparrow$

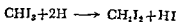
(3) $C_2H_5OH+4I_2+6KOH \longrightarrow CHI_3+HCOOK+5KI+5H_2O$

(क्रियाविधि उपरोक्त प्रकार की ही है।)

गुण भौतिक—आयोडोफॉर्म पीले चतुरक्ष क्रिस्टल (Hexagonal Crystals) बनाता है। इसका गलनांक 119° सें० है। इसकी विशेष गंध (characteristic smell) होती है। जल में अविलेय लेकिन ऐल्कोहॉल में विलेय है। मुक्त आयोडीन निकलने के कारण यह पूतिरोधी (antiseptic) गुण भी रखता है।

रासायनिक—रासायनिक गुणों में यह क्लोरोफार्म से निकटता से मिलता है।

(1) अपचयन—(अ) यशद धूल व जल के साथ उच्च ताप पर गर्म किए जाने पर मेथेन बनाता है (अपचयन)।

$$CHI_3+6H \longrightarrow CH_4+3HI$$

(ब) लेकिन यदि Zn व HCl के साथ गर्म किया जाय तो मेथिलिन आयोडाइड बनती है।

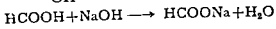
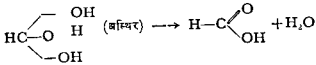
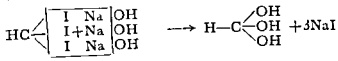
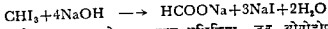
$$CHI_3+2H \longrightarrow CH_2I_2+HI$$

(2) क्षार विलयन के साथ क्रिया—जब आयोडोफॉर्म सान्द्र विलयन (जलीय अथवा ऐल्कोहॉनी) के साथ उबाला जाता है, तो ऐल्कली-फार्मेट उत्पन्न होता है।

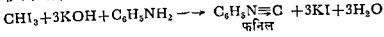
$$HC\begin{cases} I \quad Na \; OH \\ I + Na \; OH \\ I \quad Na \; OH \end{cases} \longrightarrow H-C\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3NaI$$

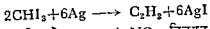
$$HC\begin{cases} -OH \\ -O\;\; H \\ -OH \end{cases} \text{(अस्थिर)} \longrightarrow H-C\begin{cases} =O \\ -OH \end{cases} + H_2O$$

$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$$

सब पदो को जोडने पर,

$$CHI_3 + 4NaOH \longrightarrow HCOONa + 3NaI + 2H_2O$$

(3) कार्बिलऐमीन या आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया—जब आयोडोफार्म कुछ बूंद ऐनिलीन तथा ऐथिल ऐल्कोहान्नी KOH विलयन के साथ गर्म किया जाता है, तो फेनिल आइसोसाइआनाइड बनता है ($CHCl_3$ की भांति)।

$$CHI_3 + 3KOH + C_6H_5NH_2 \longrightarrow \underset{\text{फनिल आइसोसाइआनाइड}}{C_6H_5N \equiv C} + 3KI + 3H_2O$$

(4) रजत चूर्ण के साथ—रजत चूर्ण के साथ गर्म करने पर ऐसीटिलीन बनती है।

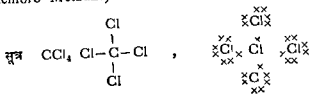
$$2CHI_3 + 6Ag \longrightarrow C_2H_2 + 6AgI$$

(5) सिल्वर नाइट्रेट के साथ—$AgNO_3$ विलयन के साथ यह, मुक्त आयोडीन निकालने के कारण, AgI का पीला अवक्षेप देता है।

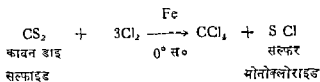
उपयोग—यह पूतिरोधी के रूप मे प्रयोग मे आता है।

टेट्रा हैलोजेन व्युत्पन्न (Tetra halogen Derivatives)

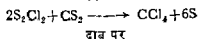
जब ऐल्केन्स के चार H परमाणु चार हैलोजेन परमाणुओ द्वारा प्रतिस्थापित हो जाते हैं, तो टेट्रा हैलोजिन व्युत्पन्न बनते हैं। टेट्रा हैलोजेन व्युत्पन्नो मे सबसे मुख्य व्युत्पन्न कार्बन टेट्रा क्लोराइड, CCl_4 है।

कार्बन टेट्रा क्लोराइड, टेट्राक्लोरो मेथेन (Carbon Tetrachloride, Tetrachloro Methane)

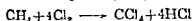
सूत्र CCl_4 $Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-Cl$, (इलेक्ट्रॉन-बिन्दु संरचना: Cl, Cl, Cl, Cl, C)

बनाने की विधिया—(1) लोह चूण उत्प्रेरक की उपस्थिति म यह CS_2 व Cl_2 की क्रिया द्वारा बड पैमाने पर बनाया जाता है।

$$\underset{\text{कार्बन डाइ सल्फाइड}}{CS_2} + 3Cl_2 \xrightarrow[0^\circ \text{ स०}]{Fe} CCl_4 + \underset{\text{सल्फर मोनोक्लोराइड}}{S\,Cl}$$

दोनो द्रव उत्पाद आसवन द्वारा पृथक किए जाते हैं।

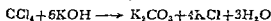
सल्फर मोनोक्लोराइड (S_2Cl_2) अधिक CS_2 से क्रिया कर CCl_4 बनाता है।

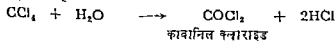
$$2S_2Cl_2 + CS_2 \xrightarrow[\text{दाब पर}]{60^\circ \text{ स०}} CCl_4 + 6S$$

शीतलीकरण पर अधिकाश ग धक का अवक्षपण हो जाता है व अधिपृष्ठ द्रव (supernatant liquid) का प्रभाजी आसवन कर लिया जाता है।

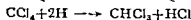
(2) मेथेन के 2?0° 400° सें० पर क्लोरीनीकरण से तथा क्लोरीनीकृत मेथेन के प्रभाजी आसवन से भी CCl_4 प्राप्त होता है।

$$CH_4 + 4Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 4HCl$$

गुण—CCl_4 रगहीन भारी अज्वलनशील द्रव है। इसकी वाति सम्बधी (sickly) गध होती है। इसका क्वथनाक 77° स० है। इसका सय के प्रकाश म क्लोरोफाम की भाति अपघटन नही होता है। यह जल मे अविलय है लकिन एथिल ऐल्कोहाल तथा इथर मे सुगमता स विलय है। वसा तेल तथा रेजिस के लिए यह उत्तम विलायक है।

यदि इसे जलीय क्षार के साथ उबाला जाए तो इसका जलीय अपघटन हो जाता है तथा K_2CO_3 KCl व H_2O प्राप्त होता है।

$$CCl_4 + 6KOH \longrightarrow K_2CO_3 + 4KCl + 3H_2O$$

कार्बन टट्राक्लोराइड क्त तप्त (लगभग 500° स०) पर भी स्थिर होता है। लेकिन जब इसकी वाष्प जल के सम्पक म आती है तो कुछ कार्बोनिल-क्लोराइड (फास्जीन गैस) बनती है।

$$CCl_4 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{कार्बोनिल क्लोराइड}}{COCl_2} + 2HCl$$

आद्र लोह चूण द्वारा यह क्लोरोफाम म अपचित हो जाता है।

$$CCl_4 + 2H \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$

उपयोग—वसा तेल रबड आदि के लिए यह उत्तम विलायक है।

(2) निर्जल धुलाई के काम म आता है।

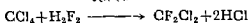
(3) फ्रीऑन-12 के वृहत्मान निर्माण में यह बहुतायत से उपयोग में आता है। फ्रीऑन रेफ्रिजरेटरों में आवश्यक होता है।

(4) "पाइरीन (Pyrene)" व्यापारिक नाम से वह अग्निशामक के रूप में उपयोग में आता है।

(5) यह कीटनाशी एवं धूमक (Fumigant) के रूप में भी प्रयुक्त होता है।

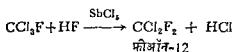
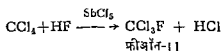
फ्रीऑन्स (Freons)—ये मेथेन और एथेन के पॉलिक्लोरो फ्लोरो व्युत्पन्न होते हैं। सबमें महत्व का फ्रीऑन CCl_2F_2 (फ्रीऑन-12) होता है।

फ्रीऑन-12, CCl_2F_2—यह CCl_4 को हाइड्रोफ्लुओरिक अम्ल (HF) के साथ अधिक दाब पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में गर्म करने से प्राप्त होता है।

$$CCl_4 + H_2F_2 \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक}} CF_2Cl_2 + 2HCl$$

यह असक्षारक (Non-corrosive), अज्वलनशील व अविषाक्त गैस (क्वथनांक —30° सें०) है। आजकल यह प्रशीतक के रूप में तथा वातानुकूलन उपस्करों में बहुतायत से प्रयोग में आता है।

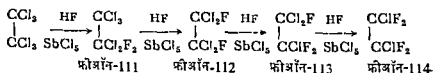
फ्रीऑन-11, CCl_3F—फ्रीऑन-12 बनाते समय यह पहले बनता है।

$$CCl_4 + HF \xrightarrow{SbCl_5} \underset{\text{फ्रीऑन-11}}{CCl_3F} + HCl$$

$$CCl_3F + HF \xrightarrow{SbCl_5} \underset{\text{फ्रीऑन-12}}{CCl_2F_2} + HCl$$

इसका क्वथनांक 24° सें० है और यह भी प्रशीतकों के रूप में काम आता है।

फ्रीऑन-22, $CHClF_2$ क्वथनांक —41° सें०, क्लोरोफॉर्म पर HF की क्रिया से बनाया जाता है।

फ्रीऑन-111, CCl_3CCl_2F, **फ्रीऑन-112**, CCl_2FCCl_2F, **फ्रीऑन-113** $CCl_2F\text{·}CClF_2$ और **फ्रीऑन-114**, $CClF_2CClF_2$—ये सभी हेक्साक्लोरो एथेन पर उत्प्रेरक की उपस्थिति में HF की क्रिया से बनाए जाते हैं।

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CCl_3 \end{matrix} \xrightarrow[SbCl_5]{HF} \underset{\text{फ्रीऑन-111}}{\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CCl_2F \end{matrix}} \xrightarrow[SbCl_5]{HF} \underset{\text{फ्रीऑन-112}}{\begin{matrix} CCl_2F \\ | \\ CCl_2F \end{matrix}} \xrightarrow[SbCl_5]{HF} \underset{\text{फ्रीऑन-113}}{\begin{matrix} CCl_2F \\ | \\ CClF_2 \end{matrix}} \xrightarrow[SbCl_5]{HF} \underset{\text{फ्रीऑन-114}}{\begin{matrix} CClF_2 \\ | \\ CClF_2 \end{matrix}}$$

फ्रीऑन-114, साधारण घरेलू प्रशीतकों में उपयोग में लाई जाती है।

नोट—फ्रीआनो के नामकरण की भी एक सरल रीति है जो निम्न उदाहरण से सरलता से समझाइ जा सकती है। फ्रीआन प्राय फ्रीआन cba के नाम से पुकारी जाती है जहा

a=फ्लोरीन परमाणुओं की सख्या

b=(1+हाइड्रोजन परमाणुओ की सख्या) और

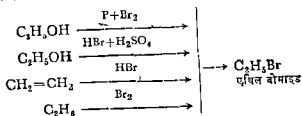
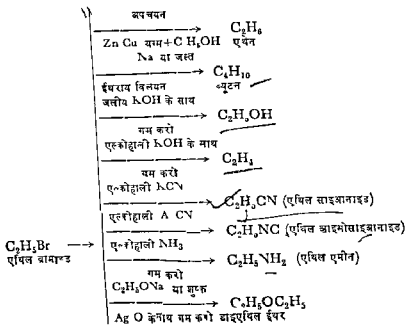
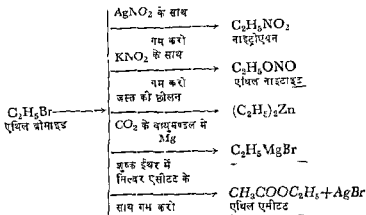
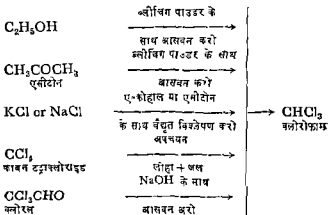
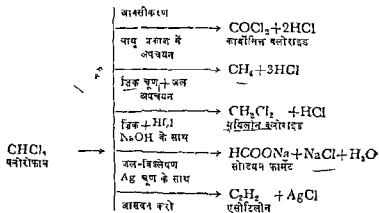
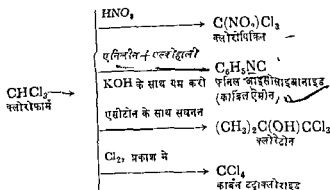
c=(कार्बन परमाणुओ की सख्या −1)

विद्यार्थी उपरोक्त फ्रीआनो के नामो की उनके अणु सूत्रो की सहायता से स्वय पुष्टि करें।

पुनरावर्तन

एथिल ब्रोमाइड बनाने की विधिया

$$C_2H_5OH \xrightarrow{P+Br_2}$$
$$C_2H_5OH \xrightarrow{HBr+H_2SO_4}$$
$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr}$$
$$C_2H_6 \xrightarrow{Br_2}$$

$\longrightarrow C_2H_5Br$ एथिल ब्रोमाइड

एथिल ब्रोमाइड के रासायनिक गुण

क्लोरोफॉर्म बनाने की विधियाँ

क्लोरोफार्म के गुण

आयोडोफॉर्म बनाने की विधियां—

(*i*) आयोडोफार्म I_2 और KOH मिश्रण की एथिल एल्कोहॉल या ऐसीटोन पर अभिक्रिया द्वारा बनाया जाता है। क्रियाविधि क्लोरोफार्म की भांति ही होती है।

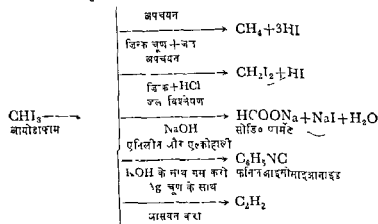
(*ii*) एथिल ऐल्कोहॉल या एसीटोन में KI के जलीय विलयन के वैद्युत अपघटन द्वारा भी आयोडोफार्म बनाया जाता है।

आयोडोफार्म के गुण

CHI_3 (आयोडोफार्म) ⟶

- अपचयन ⟶ $CH_4 + 3HI$ (जिंक चूर्ण + जल)
- अपचयन ⟶ $CH_2I_2 + HI$ (जिंक + HCl)
- जल विश्लेषण ⟶ $HCOONa + NaI + H_2O$ (NaOH) सोडि० फार्मेट
- एनिलीन और एल्कोहॉली KOH के साथ गर्म करो ⟶ C_6H_5NC फेनिल आइसोसाइआनाइड
- Ag चूर्ण के साथ आसवन करो ⟶ C_2H_2

प्रश्न

1. हैलोजन व्युत्पन्न क्या है ? इनका कैसे वर्गीकरण किया जाता है ?

2. एथिल आयोडाइड बनाने की एक विधि का वर्णन करो। कार्बनिक-संश्लेषण में इसके महत्व का उल्लेख करो। (जोधपुर प्री०यू०, 1971)

3. प्रयोगशाला में आयोडोफॉर्म बनाने के लिए आवश्यक आरम्भिक पदार्थ क्या-क्या है ? इनके बनाने की विधि का सविस्तार वर्णन करो तथा क्लोरोफार्म से इसके गुणों की तुलना करो। इसके उपयोग लिखिए।

4 प्रयोगशाला मे एथिल ब्रोमाइड किस प्रकार बनाया जाता है ? एथिल ब्रोमाइड से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करोगे :—

(*i*) एथिलीन (*ii*) एथिल मेथिल ईथर (*iii*) 1-ब्यूटाइन (*iv*) एथिल एथेनोऐट (*v*) एथाइन।

5. 'ऐल्किल हैलाइड के उचित वरण से किसी भी इच्छित ऐलिफैटिक यौगिक का सश्लेषण किया जा सकता है।'' इस कथन पर प्रकाश डालते हुए व्याख्या करो।

6 प्रयोगशाला मे शुद्ध एथिल ब्रोमाइड किस प्रकार बनाया जाता है ? उपकरण का सचित्र वर्णन करते हुए प्रायोगिक विस्तार दो। सोडियम धातु, रजत सायनाइड, NaOH और सिल्वर नाइट्राइट के साथ यह किस प्रकार अभिक्रिया करता है ?

7 *प्रयोगशाला म क्लोरोफॉर्म किस प्रकार बनाया जाता है ?* प्रायोगिक विस्तार और उपकरण का सचित्र वर्णन करो। क्लोरोफॉर्म (अ) जलीय NaOH (ब) एनिलीन की बूँद+ऐल्कोहॉली KOH और (स) वायु और प्रकाश क साथ *किस प्रकार अभिक्रिया करता है ?*

8 प्रयोगशाला मे क्लोरोफॉर्म बनाने की विधि का वर्णन उपकरण के स्वच्छ चित्र सहित करो। उत्पादो के नाम लिखो तथा यह बताओ कि वे किन परिस्थितियो म प्राप्त होते है जबकि क्लोरोफॉर्म (अ) नवजात हाइड्रोजन, (ब) O_2, (स) Ag (द) HNO_3, (इ) CH_3COCH_3 तथा (फ) $CHCl=CHCl$ से अभिक्रिया करता है।

9 फ्रीऑन्स क्या हैं ? फ्रीऑन-12 कैसे बनाया जाता है ? इसके मुख्य उपयोग क्या ह ?

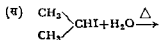
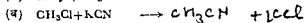
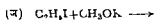
10 (अ) न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओ से आप क्या समझते हैं ? (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) हैलोजेन व्युत्पन्न मे से S_N1 तथा S_N2 क्रियाविधियो के एक-एक उदाहरण दीजिए।

11 निम्नलिखित अभिक्रियाओ को पूर्ण व सतुलित कीजिए तथा S_N1 और S_N2 *क्रियाविधियो मे वर्गीकृत कीजिए :*

(अ) $C_2H_5I+CH_3OK \longrightarrow$

(ब) $CH_3Cl+KCN \longrightarrow$ CH₃CN + KCl

(स) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CHI+H_2O \xrightarrow{\Delta}$

(द) $CH_3I + KSCN \longrightarrow$

(य) तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड + $NaOH \rightarrow$

(र) CH_3Br + सोडियम ऐसीटिलाइड $\rightarrow$

(ल) $C_2H_5I + NH_3 \longrightarrow$

(व) $CH_3I + NaNO_2 \longrightarrow$

[उत्तर—(अ) S_N2, (ब) S_N2, (स) S_N1 या S_N2, (द) S_N2, (य) S_N2, (र) S_N2, (ल) S_N2 (व) S_N2]

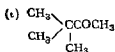
12. (अ) हैलोफार्म अभिक्रिया से आप क्या समझते है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

(ब) निम्नलिखित मे से कौन से यौगिक आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं —

(i) CH_3CHO (ii) CH_3CH_2CHO

(iii) $CH_3CH_2CHOHCH_2CH_3$ (iv) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$

(v) $(CH_3)_2C(CH_3)COCH_3$

(vi) $CH_2OH—CH_2OH$ (vii) CH_3COOH

(स) फ्रीऑन्स पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिये ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

[उत्तर—(ब) यौगिक (i), (iv) व (v) आयोडोफॉर्म परीक्षण देते हैं ।]

13. निम्नलिखित के बनाने की विधियां तथा प्रमुख उपयोग बताइए :—
(i) क्लोरोफॉर्म, (ii) क्लोरल, (iii) आयोडोफार्म

(राज० पी०एम०टी०, 1972)

14. (अ) नीचे दी हुई सूची में नाभिकस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ निर्देशित कीजिए —

(i) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br\,CH_2Br$

(ii) $CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CH(OH)CN$

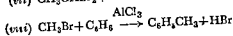
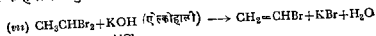
(iii) $CH_3I + KOH \longrightarrow CH_3OH + KI$

(iv) $C_2H_5Br + KOH$ (एल्कोहाली) $\longrightarrow C_2H_4 + KBr + H_2O$

(v) $C_2H_5Br + KCN \longrightarrow C_2H_5CN + KBr$

(vi) $CH_3Br + CH_3COOAg \longrightarrow CH_3COOCH_3 + AgBr$

(*vii*) CH_3CHBr_2+KOH (ऐल्कोहाली) $\longrightarrow CH_2{=}CHBr+KBr+H_2O$

(*viii*) $CH_3Br+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3+HBr$

(ब) निम्नलिखित मे कौन से कथन सत्य हैं ? कारण दीजिए :—

(*i*) अमोनिया नाभिक-स्नेही की तरह कार्य करती है।

(*ii*) ऐल्किल कार्बोनियम आयन का व्यवहार इलेक्ट्रॉन-स्नेही की तरह है।

(*iii*) ऐसीटोन हैलोफार्म अभिक्रिया देता है।

(*iv*) एथिल क्लोराइड सिल्वर नाइट्रेट विलयन के साथ तत्क्षण सफेद अवक्षेप देता है।

15. (अ) प्रयोगशाला मे क्लोरोफार्म किस प्रकार बनाया जाता है ? इसके कोई पाच गुण लिखिए। इसको निश्चेतक के रूप मे काम मे लाने के लिए किस प्रकार सचय करते हैं ?

(ब) आयोडोफार्म परीक्षण का वर्णन कीजिए।

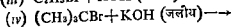
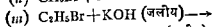
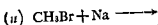
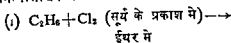
(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी०, 1976)

16. निम्नलिखित अभिक्रियाओ की क्रियाविधि समझाइए :—

(*i*) $C_2H_6+Cl_2$ (सूर्य के प्रकाश मे)$\longrightarrow$

(*ii*) $CH_3Br+Na \xrightarrow{\text{ईथर मे}}$

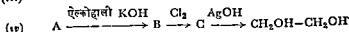
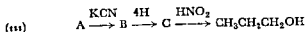
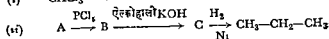
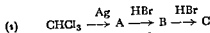
(*iii*) $C_2H_5Br+KOH$ (जलीय)$\longrightarrow$

(*iv*) $(CH_3)_3CBr+KOH$ (जलीय)$\longrightarrow$

17. निम्नलिखित अभिक्रियाओ मे क्रम से A, B और C को पहचानिए :—

(*i*) $CHCl_3 \xrightarrow{Ag} A \xrightarrow{HBr} B \xrightarrow{HBr} C$

(*ii*) $A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow{\text{ऐल्कोहाली} KOH} C \xrightarrow[Ni]{H_2} CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

(*iii*) $A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow{4H} C \xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2CH_2OH$

(*iv*) $A \xrightarrow{\text{ऐल्कोहाली KOH}} B \xrightarrow{Cl_2} C \xrightarrow{AgOH} CH_2OH{-}CH_2OH$

उत्तर—(*i*) A, C_2H_2 , B, $CH_2{=}CHBr$, C, CH_3CHBr_2

(*ii*) A, $CH_3CH_2CH_2OH$, B, $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH{=}CH_2$

(*iii*) A, CH_3CH_2X (जहां X कोई हैलोजन परमाणु है), B, CH_3CH_2CN , C, $CH_3CH_2CH_2NH_2$

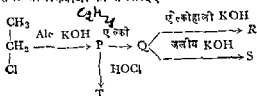
(*iv*) A, CH_3CH_2X (जहां X कोई हैलोजेन परमाणु है), B, $CH_2{=}CH_2$, C, $CH_2Cl{-}CH_2Cl$

18 (अ) ब्रोमोएथेन से निम्न अभिकर्मको द्वारा बनने वाले उत्पादो के नाम व सरचना सूत्र दीजिए —

(i) जलीय KOH (ii) $NaOC_2H_5$ (iii) NaCN
(iv) एसीटोन में KI का विलयन (v) CH_3MgBr (vi) $CH{\equiv}CNa$
(vii) CH_3COOAg (viii) बेंजीन $+AlCl_3$

(ब) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रमो मे P, Q, R, S और T को पहचानिए तथा अभिक्रियाओ को समझाइए —

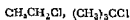
$$CH_3CH_2Cl \xrightarrow{\text{Alc KOH}} P \xrightarrow{\text{एल्को } C_2H_4} Q \begin{cases} \xrightarrow{\text{ऐल्कोहाली KOH}} R \\ \xrightarrow{\text{जलीय KOH}} S \end{cases}$$

$$P \xrightarrow{HOCl} T$$

(राज० पी० एम० टी०, 1977)

19 (अ) निम्नलिखित की सन्तुलित समीकरण लिखिए तथा बताइए कि प्रत्येक किस प्रकार की अभिक्रिया है —

(i) एथीन + हाइड्रोजन ब्रोमाइड ⟶
(ii) तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड + जल ⟶
(iii) मेथिल आयोडाइड + हाइड्रॉक्साइड आयन ⟶
(iv) एथिल आयोडाइड + ऐल्कोहाली KOH ⟶
(v) 2 ब्यूटोन + क्लोरोफार्म $\xrightarrow{NaOH}$

(ब) निम्न में से कौन सिल्वर नाइट्रेट के साथ अवक्षेप देगा तथा क्यो ?

CH_3CH_2Cl, $(CH_3)_3CCl$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

20 (अ) निम्न अभिक्रिया अनुक्रमो मे 'B' तथा 'C' को पहचानिए :—

(i) $C_2H_5I \xrightarrow[KOH]{\text{एल्कोहाली}} A \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow{KCN} C$

(ii) $CO \xrightarrow[Ni]{2H_2} A \xrightarrow[\text{आसवन करो}]{\text{P और } I_2} B \xrightarrow{CH_3ONa} C$

(iii) $CH_3COCH_3 \xrightarrow[Na_2CO_3]{I_2} A \xrightarrow[\text{चूर्ण}]{Ag} B \xrightarrow{H_2SO_4,\ Hg^{++}} C$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) कार्बिलऐमीन अभिक्रिया पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

12

कार्ब-धात्विक यौगिक

(Organo Metallic Compounds)

वे कार्बनिक यौगिक, जिनमे धातु का परमाणु सीधे ही कार्बन से जुड़ा होता है या जिनमें धातु-कार्बन बन्ध होता है, कार्ब-धात्विक यौगिक कहलाते हैं। कार्बनिक अम्लों के लवण (RCOONa) या ऐल्कॉक्साइड्स (RONa) कार्ब-धात्विक यौगिको की श्रेणी मे नही आते क्योंकि इनमे धातु ऑक्सीजन बन्ध होता है, धातु-कार्बन बन्ध नही। कार्ब-धात्विक यौगिको के कुछ विशिष्ट उदाहरण नीचे दिए गए हैं :—

CH_3Na	CH_3MgI	$(C_2H_5)_2Zn$	$(C_2H_5)_4Pb$
मेथिल सोडियम	मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड	डाइएथिल जिंक	टेट्राएथिल लैड

कार्ब-धात्विक यौगिक गुणो मे एक दूसरे से काफी भिन्न होते हैं। वे एक ओर मेथिल सोडियम की तरह के ठोस पदार्थ होते है, जो उच्च प्रतिक्रिया क्षमता वाले आयनिक यौगिक हैं तथा दूसरी ओर टेट्राएथिल लैड की तरह द्रव पदार्थ हैं, जो सहसंयोजी यौगिको के समान होते हैं और जिनकी अभिक्रियाशीलता कम होती है। हम यहा पर ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स, जिन्हे ग्रीन्यार अभिकर्मक (Grignard reagent) भी कहते हैं, का वर्णन करेंगे। इनका नाम विक्टर ग्रीन्यार नामक वैज्ञानिक के नाम पर आधारित है, जिसने इनकी खोज की व इनका सांश्लेषिक अभिकर्मक के रूप मे उपयोग किया। इसके लिए उसे 1912 मे नोबल पुरस्कार भी दिया गया।

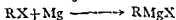
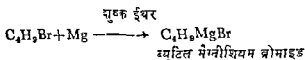
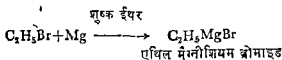
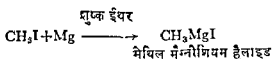
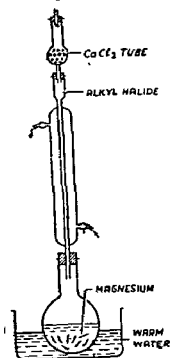
ग्रीन्यार अभिकर्मक, RMgX

जब मैग्नीशियम परिशुद्ध व शुष्क ईथर (जल व ऐल्कोहॉल से रहित) में ऐल्किल हैलाइड से क्रिया करता है तो ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड बनता है।

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} RMgX$$

$$CH_3I + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} CH_3MgI$$
मेथिल मैग्नीशियम हैलाइड

$$C_2H_5Br + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_2H_5MgBr$$
एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

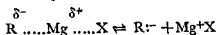
$$C_4H_9Br + Mg \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} C_4H_9MgBr$$
ब्यूटिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

एक गोल पेंदे के फ्लास्क मे शुष्क ईथर मे निलम्बित मैग्नीशियम रिबन के छोटे-छोटे टुकड़े लेते हैं। फ्लास्क मे एक पश्चवाही संघनित्र (reflux condenser) लगा होता है जिसके ऊपरी सिरे पर कैल्सियम क्लोराइड नली (रक्षक नली), जैसा चित्र 12·1 मे दिखाया है, लगी होती है। कुछ क्षणो के लिए कैल्सियम क्लोराइड नली हटा कर ऐल्किल हैलाइड को सघनित्र में से डालते है। ज्यो ही थोडा सा ग्रीन्यार अभिकर्मक बनता है वह अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है और मैग्नीशियम काफी ऊष्मा का विकास करते हुए विलेय हो जाता है। अभिक्रिया पूर्ण होने पर ग्रीन्यार अभिकर्मक का ईथर मे स्वच्छ विलयन प्राप्त होता है। सभी साश्लेषिक उपयोगों मे यह इसी प्रकार प्रयुक्त किया जाता है तथा कभी भी इसे इसके ईथरीय विलयन से पृथक् नहीं किया जाता।

चित्र 12·1. ग्रीन्यार अभिकर्मक का बनाना

ग्रीन्यार अभिकर्मक के गुण और साश्लेषिक उपयोग (Synthetic uses)—

ग्रीन्यार अभिकर्मक रंगहीन ठोस हैं। ये साश्लेषिक अभिकर्मक के रूप में बहुत उपयोगी हैं।

ग्रीन्यार अभिकर्मकों मे साधारण ध्रुवीय कार्बन-मैग्नीशियम बन्ध होते हैं लेकिन इसका R :⁻ मे विस्तीर्ण (extensive) आयनन नहीं होता, क्योंकि जैसे ही

कार्ब-ऋणायन (Carbanion-कार्बऐनियन) बनता है वह तुरन्त ही विलायक ईथर पर अतिक्रमण करता है।

$$\overset{\delta-}{R} \ldots\ldots \overset{\delta+}{Mg} \ldots\ldots X \rightleftharpoons R:^- + Mg^+X$$

(1) ऐल्केन्स का बनना—जल, अम्ल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया, ऐसीटिलीन आदि (सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिक) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया कर ऐल्केन्स बनाते है।

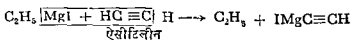
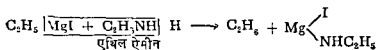
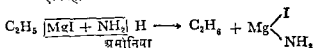
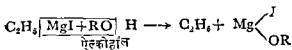
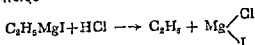
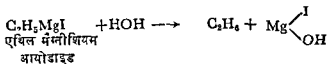
$$\underset{\text{एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड}}{C_2H_5MgI} + HOH \longrightarrow C_2H_6 + Mg\langle^{I}_{OH}$$

$$C_2H_5MgI + HCl \longrightarrow C_2H_6 + Mg\langle^{Cl}_{I}$$

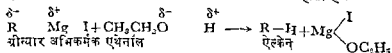
$$C_2H_5\underset{\text{ऐल्कोहॉल}}{\boxed{MgI + RO}}H \longrightarrow C_2H_6 + Mg\langle^{I}_{OR}$$

$$C_2H_5\underset{\text{अमोनिया}}{\boxed{MgI + NH_2}}H \longrightarrow C_2H_6 + Mg\langle^{I}_{NH_2}$$

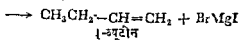
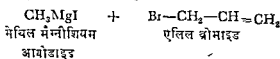
$$C_2H_5\underset{\text{एथिल ऐमीन}}{\boxed{MgI + C_2H_5NH}}H \longrightarrow C_2H_6 + Mg\langle^{I}_{NHC_2H_5}$$

$$C_2H_5\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{\boxed{MgI + HC\equiv C}}H \longrightarrow C_2H_6 + IMgC\equiv CH$$

उपरोक्त अभिक्रियाओं की क्रियाविधि

सक्रिय हाइड्रोजन वाले यौगिक जब ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया करते हैं तो विषमांश विखंडन द्वारा उनमें आयनिक प्रतिस्थापन होता है।

$$\underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{\overset{\delta-}{R}\;\overset{\delta+}{Mg}\;I} + \underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2\overset{\delta-}{O}\;\overset{\delta+}{H}} \longrightarrow \underset{\text{ऐल्केन}}{R-H} + Mg\langle^{I}_{OC_2H_5}$$

(2) ऐल्कीन्स का बनना—जब असंतृप्त हैलाइड ग्रीन्यार अभिकर्मक से क्रिया करते है तब ऐल्कीन्स बनते है।

$$\underset{\text{मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड}}{CH_3MgI} + \underset{\text{एलिल ब्रोमाइड}}{Br-CH_2-CH=CH_2}$$

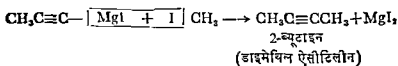
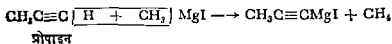
$$\longrightarrow \underset{\text{1-ब्यूटीन}}{CH_3CH_2-CH=CH_2} + BrMgI$$

(3) उच्च ऐल्काइन्स का बनना—निम्न ऐल्काइन ग्रीन्यार अभिकर्मकों से क्रिया कर जो उत्पाद बनाते हैं, वे ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर उच्च ऐल्काइन बनाते हैं।

$$CH_3C\equiv C\boxed{H \quad + \quad CH_3}MgI \longrightarrow CH_3C\equiv CMgI + CH_4$$

प्रोपाइन

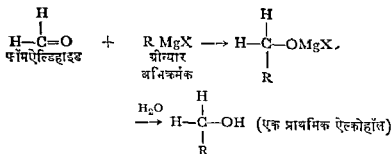
$$CH_3C\equiv C-\boxed{MgI \quad + \quad I}CH_3 \longrightarrow CH_3C\equiv CCH_3 + MgI_2$$

2-ब्यूटाइन

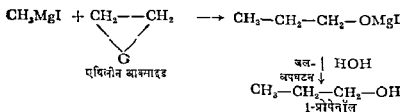
(डाइमेथिल ऐसीटिलीन)

(4) ऐल्कोहॉलों का बनना—ग्रीन्यार अभिकर्मक की सहायता से प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक, तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल्स को संश्लेषित किया जा सकता है।

(अ) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स का संश्लेषण—(*i*) फॉर्मऐल्डिहाइड से क्रिया कराने पर एक मध्यवर्ती उत्पाद प्राप्त होता है जिसके जल-अपघटन से प्राथमिक ऐल्कोहॉल बन जाता है।

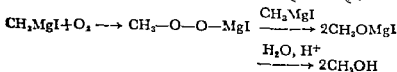
$$\underset{\text{फॉर्मऐल्डिहाइड}}{H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O} + \underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{R\,MgX} \longrightarrow H-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OMgX$$

$$\xrightarrow{H_2O} H-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH \quad \text{(एक प्राथमिक ऐल्कोहॉल)}$$

(*ii*) एथिलीन ऑक्साइड से भी क्रिया कराने पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।

$$CH_3MgI + \underset{\text{एथिलीन ऑक्साइड}}{CH_2-CH_2 \text{ (}-O-\text{)}} \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OMgI$$

$$\xrightarrow[\text{जल-अपघटन}]{HOH} \underset{\text{1-प्रोपेनॉल}}{CH_3-CH_2-CH_2-OH}$$

(*iii*) ऑक्सीजन से क्रिया कराने पर भी प्राथमिक ऐल्कोहॉल बनते हैं।

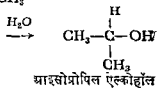
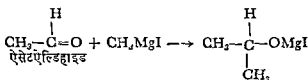
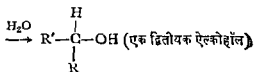
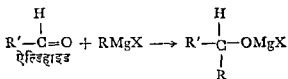
$$CH_3MgI + O_2 \longrightarrow CH_3-O-O-MgI \xrightarrow{CH_3MgI} 2CH_3OMgI$$

$$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} 2CH_3OH$$

(ब) **द्वितीयक ऐल्कोहॉल का बनना**—(i) फॉर्मऐल्डिहाइड के अतिरिक्त अन्य ऐल्डिहाइडो से ग्रीन्यार अभिकर्मक की अभिक्रिया कराने तथा बने योगात्मक उत्पाद का जल-अपघटन कराने से द्वितीयक ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{R'-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O} + RMgX \longrightarrow R'-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-OMgX$$

$$\xrightarrow{H_2O} R'-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}-OH \text{ (एक द्वितीयक ऐल्कोहॉल)}$$

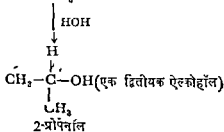
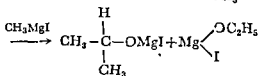
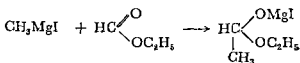
$$\underset{\text{ऐसेटऐल्डिहाइड}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O} + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OMgI$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH}$$

(ii) एक अणु एथिल फॉर्मेट तथा दो अणु ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया से भी द्वितीयक ऐल्कोहॉल बनता है।

$$CH_3MgI + HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \underset{\underset{CH_3}{|}}{HC}\begin{matrix}\nearrow OMgI \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

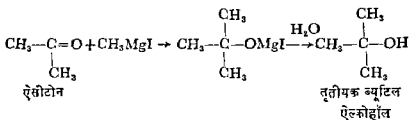
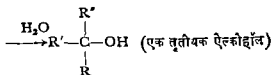
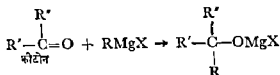
$$\xrightarrow{CH_3MgI} CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OMgI + Mg\begin{matrix}\nearrow OC_2H_5 \\ \searrow I\end{matrix}$$

$$\Big\downarrow HOH$$

$$\underset{\text{2-प्रोपेनॉल}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH} \text{(एक द्वितीयक ऐल्कोहॉल)}$$

(स) तृतीयक ऐल्कोहॉल का बनना—(*i*) कीटोन्स से अभिक्रिया कराने पर तृतीयक ऐल्कोहॉल्स बनते है।

$$\underset{\text{कीटोन}}{R'-\overset{\overset{\large R'}{|}}{C}=O} + RMgX \rightarrow R'-\overset{\overset{\large R'}{|}}{\underset{\underset{\large R}{|}}{C}}-OMgX$$

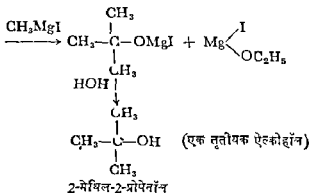
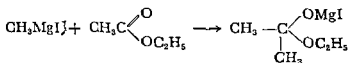
$$\xrightarrow{H_2O} R'-\overset{\overset{\large R'}{|}}{\underset{\underset{\large R}{|}}{C}}-OH \quad (\text{एक तृतीयक ऐल्कोहॉल})$$

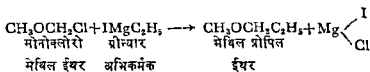
$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3-\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}=O} + CH_3MgI \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-OMgI \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-OH}$$

(*ii*) एथिल फार्मेट के अतिरिक्त अन्य किसी भी एस्टर के एक अणु तथा ग्रीन्यार अभिकर्मक के दो अणुओं से तृतीयक ऐल्कोहॉल का सश्लेषण होता है।

$$CH_3MgI + CH_3C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}\begin{matrix}\nearrow OMgI \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

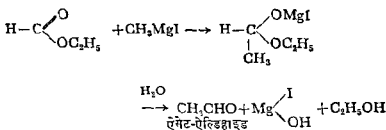
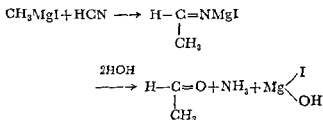
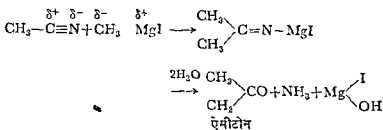
$$\xrightarrow{CH_3MgI} CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-OMgI + Mg\begin{matrix}\nearrow I \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

$$\downarrow HOH$$

$$\underset{\text{2-मेथिल-2-प्रोपेनॉल}}{CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-OH} \quad (\text{एक तृतीयक ऐल्कोहॉल})$$

(5) **ईथर्स का बनना**—निम्न हैलोजेन युक्त ईथर ग्रीन्यार अभिकर्मको से क्रिया कर उच्च ईथर्स बनाते हैं।

$$\underset{\text{मोनोक्लोरो मेथिल ईथर}}{CH_3OCH_2Cl} + \underset{\text{ग्रीन्यार अभिकर्मक}}{IMgC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{मेथिल प्रोपिल ईथर}}{CH_3OCH_2C_2H_5} + Mg\begin{matrix} I \\ Cl \end{matrix}$$

(6) **ऐल्डिहाइडो का बनना**—(*i*) फार्मिक एस्टर से क्रिया कर ये ऐल्डिहाइड बनाते हैं।

$$H-C\begin{matrix} {=}O \\ OC_2H_5 \end{matrix} + CH_3MgI \longrightarrow H-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}\begin{matrix} OMgI \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ऐसेट-ऐल्डिहाइड}}{CH_3CHO} + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH$$

(*ii*) HCN से भी क्रिया कराने पर ऐल्डिहाइड बनते हैं।

$$CH_3MgI + HCN \longrightarrow H-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=NMgI$$

$$\xrightarrow{2HOH} H-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{C}=O + NH_3 + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

(7) **कीटोन्स का बनना**—(*i*) ऐल्किल साइआनाइड्स से क्रिया कर कीटोन्स बनाते हैं।

$$CH_3-\overset{\delta+}{C}\equiv\overset{\delta-}{N} + \overset{\delta-}{CH_3}\ \overset{\delta+}{MgI} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=N-MgI$$

$$\xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{ऐसीटोन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO} + NH_3 + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

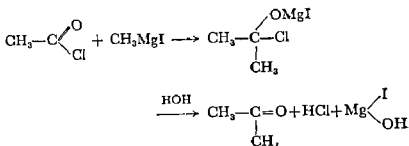
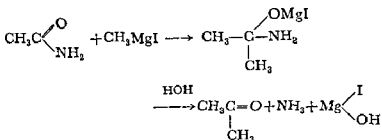
(ii) ऐसिड हैलाइड से क्रिया कराने से भी कीटोन्स बनते है।

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\nearrow OMgI}{C}}-Cl$$

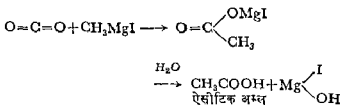
$$\xrightarrow{HOH} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O+HCl+Mg\begin{matrix}\nearrow I\\ \searrow OH\end{matrix}$$

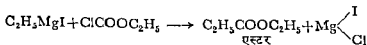
(iii) ऐसिड ऐमाइड से भी कीटोन्स बनते हैं।

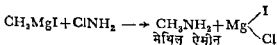
$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\nearrow OMgI}{C}}-NH_2$$

$$\xrightarrow{HOH} CH_3\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O+NH_3+Mg\begin{matrix}\nearrow I\\ \searrow OH\end{matrix}$$

(8) **ऐसिडो का बनना**—कार्बन डाइआक्साइड से क्रिया कर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाते हैं।

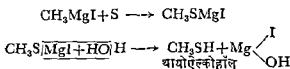
$$O=C=O+CH_3MgI \longrightarrow O=C\begin{matrix}\nearrow OMgI\\ \searrow CH_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H_2O} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}+Mg\begin{matrix}\nearrow I\\ \searrow OH\end{matrix}$$

(9) **एस्टर्स का बनना**—क्लोरोफार्मिक एस्टर के साथ क्रिया कर उच्च एस्टर बनाते हैं।

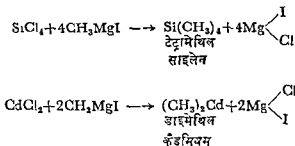
$$C_2H_5MgI+ClCOOC_2H_5 \longrightarrow \underset{\text{एस्टर}}{C_2H_5COOC_2H_5}+Mg\begin{matrix}\nearrow I\\ \searrow Cl\end{matrix}$$

(10) **प्राथमिक ऐमीन्स का बनना** – क्लोरेमीन से क्रिया कर प्राथमिक ऐमीन्स बनाते हैं।

$$CH_3MgI+ClNH_2 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3NH_2}+Mg\begin{matrix}\nearrow I\\ \searrow Cl\end{matrix}$$

(11) **थायोऐल्कोहॉल्स का बनना**—ग्रीन्यार अभिकर्मक गन्धक से क्रिया कर जो उत्पाद बनाते हैं वे जल-अपघटन करने पर थायोऐल्कोहॉल्स देते हैं।

$$CH_3MgI + S \longrightarrow CH_3SMgI$$

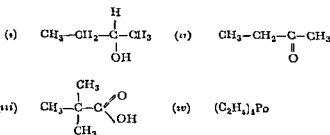
$$CH_3S\boxed{MgI + HO}H \longrightarrow \underset{\text{थायोऐल्कोहॉल}}{CH_3SH} + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

(12) **अन्य कार्ब-धात्विक व्युत्पन्नों का बनना**—ये अकार्बनिक हैलाइडो से क्रिया कर कार्ब-धात्विक व्युत्पन्न बनाते है।

$$SiCl_4 + 4CH_3MgI \longrightarrow \underset{\text{टेट्रामेथिल साइलेन}}{Si(CH_3)_4} + 4Mg\begin{matrix} I \\ Cl \end{matrix}$$

$$CdCl_2 + 2CH_3MgI \longrightarrow \underset{\text{डाइमेथिल कैडमियम}}{(CH_3)_2Cd} + 2Mg\begin{matrix} Cl \\ I \end{matrix}$$

प्रश्न

1. बताओ कि निम्नलिखित मे से प्रत्येक ऐसी अभिक्रियाओ से, जिनमे ग्रीन्यार अभिकर्मक का प्रयोग किया गया हो, कैसे तैयार कर सकते है :—

(i) $CH_3-CH_2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_3$ (ii) $CH_3-CH_2-\underset{O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-CH_3$

(iii) $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ (iv) $(C_2H_5)_4Pb$

2. (अ) ग्रीन्यार अभिकर्मक की उपयोगिता सक्षेप मे लिखिये।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) निम्नलिखित यौगिक (अधिक से अधिक दो पदो मे) कैसे बनाइएगा (कोई दो कीजिये) —

(i) कार्बन डाइऑक्साइड से एथेनोइक अम्ल,

(ii) मेथेनैल से एथेनॉल,

(*iii*) एथेनैल से प्रोपेन-2-ऑल ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(स) ऐसीटोन से 2-मेथिल प्रोप-1-ईन कैसे बनाया जाता है ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

3. निम्नलिखित यौगिकों पर CH_3MgI की अभिक्रिया बतलाइए—

(*i*) ऐसेटऐल्डिहाइड (*iii*) एसीटोन

(*ii*) ऐसिड क्लोराइड (*iv*) फार्मऐल्डिहाइड ।

(राज० प्रथम वर्ष टी० डी० सी०, 1973)

4. (अ) ग्रीन्यार अभिकर्मक क्या है ? प्रयोगशाला मे C_2H_5MgBr से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करोगे ?

(*i*) एथेन (*iii*) प्रोपेनॉल

(*ii*) प्रोपेनोइक अम्ल (*iv*) 2-ब्यूटानोन ।

(ब) प्रयोगशाला मे एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड के बनने की विधि का वर्णन करो ।

5 ग्रीन्यार अभिकर्मक क्या है ? इसके सश्लेषण मे ईथर ही विलायक के रूप मे क्यो प्रयोग मे आता है । क्या होता है जबकि एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड निम्न यौगिको से अभिक्रिया करता है —

(*i*) शुष्क बर्फ (*ii*) HCHO (*iii*) CH_3CHO (*iv*) CH_3CN

(*v*) $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O$ (*vi*) HCN (*vii*) O_2 (*viii*) CH_3COCl

6 एक यौगिक A ईथर की उपस्थिति मे मैग्नीशियम से क्रिया कर दूसरा यौगिक B देता है जो फॉर्मएल्डिहाइड से क्रिया के पश्चात् जल-अपघटन द्वारा यौगिक C बनाता है । यौगिक C आयोडोफॉर्म परीक्षण देता है और एसीटिल क्लोराइड से क्रिया कर यौगिक D बनाता है । D की B के आधिक्य से क्रिया कराने और उसके बाद जल अपघटन कराने पर तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है । यौगिक A, B, C व D को पहचानिए तथा इनमे सम्बन्धित अभिक्रियाओं को समझाइए ।

यौगिक B को प्रयोगशाला मे कैसे बनाओगे ?

[उत्तर—A, CH_3Br, B, CH_3MgBr, C, CH_3CH_2OH, D, $CH_3COOC_2H_5$]

7. निम्नलिखित परिवर्तनो के लिए किसी भी पद (चरण) मे उपयुक्त ग्रीन्यार अभिकर्मक का प्रयोग कर कैसे प्राप्त करोगे ? अन्य उपयुक्त अभिकर्मक भी उपयुक्त किये जा सकते है :

(i) मेथेनॉल से 2-प्रोपेनॉल (ii) एथेनॉल से 1-प्रोपेनॉल
(iii) एथेनॉल से 1-ब्यूटेनॉल (iv) एथेनॉल से प्रोपेनॉन
(v) मेथेनॉल से एथेनैल (vi) ऐथेनॉल से प्रोपेनॉइक अम्ल

8. (अ) प्रोपाइन एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया करके एक गैस A तथा एक ग्रीन्यार अभिकर्मक B देती है। A तथा B क्या हैं ? B मे अम्ल डालने पर पुनः प्रोपाइन प्राप्त होती है। 40 ग्राम प्रोपाइन प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम B की आवश्यकता होगी ? (परमाणु भार : $Mg=24$; $Br=80$)

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

(ब) मेथिल मैग्नीशियम आयोडाइड को निम्नलिखित मे कैसे परिवर्तित करोगे :—

(i) $CH_3\ CH_2CH_2OH$
(ii) $CH_3\ CHOH.C_2H_5$
(iii) CH_3COCH_3
(iv) $CH_3\ C\ OH\ (CH_3)_2$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

ऐल्केनाल्स (सतृप्त मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहाल्स)

(Alkanols—Saturated Monohydric Alcohols)

एल्कोहाल्स पैराफिनिक हाइड्रोकार्बन्स के हाइड्राक्सिल व्युत्पन्न माने जा सकते हैं (अर्थात सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स के एक या अधिक H-परमाणुओं का हाइड्राक्सिल समूह द्वारा प्रतिस्थापन होने पर एल्कोहाल्स प्राप्त होते हैं)। यदि एल्कोहाल में एक हाइड्राक्सिल समूह हो तो मोनोहाइड्रिक यदि दो हों, तो उसे डाइहाइड्रिक और यदि तीन हाइड्राक्सिल समूह हों तो उसे ट्राइ हाइड्रिक एल्कोहाल कहते हैं। यदि एल्कोहाल में चार या अधिक —OH समूह हों तो उन्हें पालिहाइड्रिक एल्कोहाल कहते हैं। इस वर्ग के कार्बनिक यौगिकों का अभिलाक्षणिक क्रियात्मक समूह हाइड्राक्सिल समूह (—OH) होता है।

उदाहरणार्थ—

CH_3OH	C_2H_5OH	$CH_2OH—CH_2OH$
मेथिल एल्कोहाल	एथिल एल्कोहाल	ग्लाइकाल
(मोनोहाइड्रिक एल्कोहाल्स)		(डाइहाइड्रिक एल्कोहाल)
$CH_2OHCHOHCH_2OH$		$CH_2OH\ (CHOH)_4CH_2OH$
ग्लिसराल		मेनिटाल
(ट्राइहाइड्रिक ऐल्कोहाल)		(पालिहाइड्रिक ऐल्कोहाल)

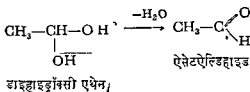
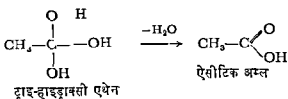
सतृप्त मोनो हाइड्रिक एल्कोहाल्स एक सजातीय श्रेणी बनाते हैं, जिनके सदस्यों का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}OH$ है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि एक ही C-परमाण से यदि एक से अधिक -OH समूह संलगित हो तो वह संरचना अत्यन्त अस्थिर होती है। ऐसा यौगिक तुरन्त एक अणु H_2O का विलोपन करके नये यौगिक में रूपान्तरित होकर स्थिरता प्राप्त करता है। जैसे

$$CH_3-\overset{\overset{O\ H}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

ट्राइ-हाइड्रॉक्सी एथेन ऐसीटिक अम्ल

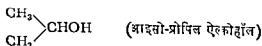
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

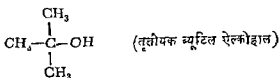
डाइहाइड्रॉक्सी एथेन ऐसेटऐल्डिहाइड

मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल का वर्गीकरण—ऐल्कोहॉल्स प्राथमिक (Primary), द्वितीयक (Secondary) तथा तृतीयक (Tertiary) ऐल्कोहॉल्स में वर्गीकृत किए जाते हैं।

(1) **प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स** (OH मूलक प्राथमिक कार्बन परमाणु पर संलगित) में अभिलाक्षणिक प्राथमिक ऐल्कोहॉली समूह —CH_2OH होता है। उदाहरणार्थ,

$H-CH_2OH$ (मेथिल ऐल्कोहॉल), CH_3-CH_2OH (एथिल ऐल्कोहॉल) आदि।

(2) **द्वितीयक ऐल्कोहाल्स** (OH मूलक द्वितीयक कार्बन पर संलगित) का अभिलाक्षणिक द्वितीयक ऐल्कोहाली समूह, >CHOH होता है। उदाहरणार्थ,

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CHOH$$ (आइसो-प्रोपिल ऐल्कोहॉल)

(3) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स (OH मूलक तृतीयक कार्बन पर सलगित) का अभिलाक्षणिक तृतीयक ऐल्कोहॉली समूह $\gt COH$ होता है। उदाहरणार्थ,

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-OH$$ (तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहाल)

ऐल्कोहाल्स की नाम पद्धति तथा समावयवता

तीन प्रकार की नाम पद्धतियां काम में ली जाती हैं :

प्रथम पद्धति पहली विधि में इनका नाम अर्थ शून्य होता है। इसमे, हाइड्रॉक्सी समूह जिस ऐल्किल समूह से सलगित होता है उसी के अनुसार उसका नाम दिया जाता है।

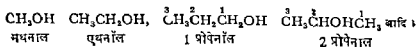
उदाहरणार्थ—जब मेथिल ($-CH_3$) समूह से हाइड्रॉक्सी ($-OH$) समूह सलगित होता है तो इस प्रकार निर्मित ऐल्कोहॉल को मेथिल ऐल्कोहॉल कहते है और यदि एथिल ($-C_2H_5$) समूह से $-OH$ सलगित हो, तो उसे एथिल ऐल्कोहाल कहते हैं। इसी प्रकार अन्य नाम दिए जाते हैं।

द्वितीय पद्धति द्वितीय विधि मे ऐल्कोहॉल्स मेथिल ऐल्कोहाल, जिसे कि कार्बिनॉल या मेथेनॉल कहते हैं, से व्युत्पन्न माने जाते है। जिस C-परमाणु के साथ $-OH$ समूह सयुक्त होता है वही कार्बिनॉल C परमाणु चुना जाता है एव इससे सलगित समूहो को उचित नाम देते है। उदाहरण के लिए—

$CH_3 \quad CH_2OH$ को मेथिल कार्बिनॉल और $CH_3CH_2-\ CHOH$

$-CH_3$ को एथिल मेथिल कार्बिनॉल कहते हैं।

नाम पद्धति की तृतीय विधि (आई॰यू॰पी॰ए॰सी॰ प्रणाली) में सतृप्त ऐल्कोहाल्स हाइड्राक्सी ऐल्केन्स होते हैं अत इन्हे ऐल्केनाल्स कहते हैं। $-OH$ समूह की स्थिति सख्या द्वारा प्रकट की जाती है। कार्बन शृखला मे $-OH$ समूह के निकट वाले सिरे से सख्या देना आरम्भ किया जाता है। उदाहरणार्थ,

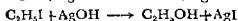
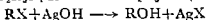
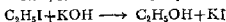
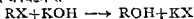
CH_3OH	CH_3CH_2OH,	$\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_2OH$	$\overset{3}{C}H_3\overset{2}{C}HOH\overset{1}{C}H_3$ आदि।
मेथनाल	एथनॉल	1 प्रोपेनॉल	2 प्रोपेनाल

कुछ ऐल्कोहालो के तीनो प्रकार के नाम निम्न तालिका मे दिए गए है :—

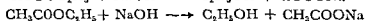
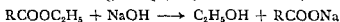
ऐल्कोहॉल	रूढ़ नाम	कार्बिनाल व्युत्पन्न नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
CH_3OH	मेथिल ऐल्कोहाल	कार्बिनॉल	मेथेनॉल
CH_3CH_2OH	एथिल ऐल्कोहाल	मेथिल कार्बिनॉल	एथेनॉल
$CH_3CH_2CH_2OH$	नार्मल प्रोपिल ऐल्कोहाल	एथिल कार्बिनॉल	1-प्रोपेनॉल
$CH_3CHOHCH_3$	आइसो प्रोपिल ऐल्कोहाल	डाइमेथिल कार्बिनॉल	2-प्रोपेनॉल
$CH_3(CH_2)_3OH$	नार्मल ब्यूटिल ऐल्कोहाल	प्रोपिल कार्बिनॉल	1-ब्यूटेनॉल
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	सेक० ब्यूटिल ऐल्कोहाल	एथिल मेथिल कार्बिनॉल	2-ब्यूटेनॉल
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	आइसो ब्यूटिल ऐल्कोहाल	आइसो प्रोपिल कार्बिनॉल	2-मेथिल-1-प्रोपेनाल
$CH_3-C(CH_3)_2-OH$	टर्शरी ब्यूटिल ऐल्कोहाल	ट्राईमेथिल कार्बिनॉल	2-मेथिल-2-प्रोपेनाल

ऐल्कोहॉल्स भी स्थिति, शृखला तथा क्रियात्मक समूह समावयवता प्रदर्शित करते हैं। समावयवता के विस्तृत अध्ययन के लिए अध्याय 5 देखिए।

बनाने की सामान्य विधियाँ—ऐल्कोहाल सामान्यतया अग्रांकित विधियों से बनाए जाते हैं —

(1) ऐल्किल हैलाइड्स के, जलीय दाहक क्षार अथवा जल निलम्बित रजत आक्साइड द्वारा, जल अपघटन से—

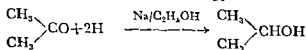
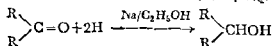
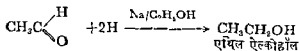
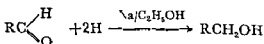
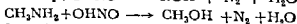
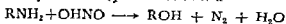
$$RX + KOH \longrightarrow ROH + KX$$
$$C_2H_5I + KOH \longrightarrow C_2H_5OH + KI$$
$$RX + AgOH \longrightarrow ROH + AgX$$
$$C_2H_5I + AgOH \longrightarrow C_2H_5OH + AgI$$

(2) एस्टर्स के, दाहक क्षारों द्वारा जल-अपघटन से—जब किसी एस्टर का जल-अपघटन किया जाता है, तो यह एल्कोहॉल तथा अम्ल देता है।

$$RCOOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + RCOONa$$
$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{एथिल एल्कोहॉल}}{C_2H_5OH} + CH_3COONa$$

जल-अपघटन अकार्बनिक खनिज अम्लों द्वारा भी किया जा सकता है।

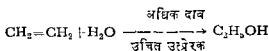
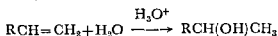
(3) ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन्स (कार्बोनिल यौगिक) के अपचयन द्वारा—सोडियम और ऐल्कोहॉल अथवा सोडियम अमलगम और जल द्वारा ऐल्डिहाइड अथवा कीटोन के अपचयन से क्रमशः प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स प्राप्त किये जाते हैं।

$$RCHO + 2H \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} RCH_2OH$$
$$CH_3CHO + 2H \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3CH_2OH}$$
$$R_2C{=}O + 2H \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} R_2CHOH$$
$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{(CH_3)_2CO} + 2H \xrightarrow{Na/C_2H_5OH} \underset{\text{आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{(CH_3)_2CHOH}$$

(4) प्राथमिक ऐमीन्स पर नाइट्रस अम्ल की क्रिया से—

$$RNH_2 + OHNO \longrightarrow ROH + N_2 + H_2O$$
$$\underset{\text{मेथिल एमीन}}{CH_3NH_2} + OHNO \longrightarrow \underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} + N_2 + H_2O$$

(5) ऐल्कीन्स के जल योजन द्वारा—यह ऐल्कीन्स बनाने की अभिक्रिया का उत्क्रम (reverse) प्रक्रम है। इसमें प्रबल अम्ल उत्प्रेरक जैसे तनु H_2SO_4 की आवश्यकता होती है।

$$RCH=CH_2+H_2O \xrightarrow{H_3O^+} RCH(OH)CH_3$$

$$CH_2=CH_2+H_2O \xrightarrow[\text{उचित उत्प्रेरक}]{\text{अधिक दाब}} C_2H_5OH$$

इस विधि से CH_3OH नही बनता।

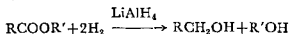
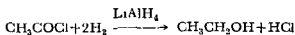
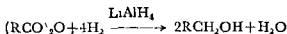
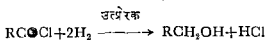
(6) अम्ल व्युत्पन्नों (एस्टर्स, ऐसिड क्लोराइडस तथा ऐसिड ऐनहाइड्राइड्स) के अपचयन द्वारा—इस विधि मे प्राप्ति अच्छी होती है।

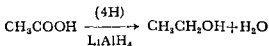
$$RCOCl+2H_2 \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक}} RCH_2OH+HCl$$

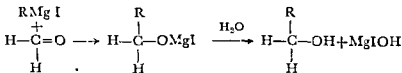
$$(RCO)_2O+4H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} 2RCH_2OH+H_2O$$

$$CH_3COCl+2H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH+HCl$$

$$(CH_3CO)_2O+4H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} 2CH_3CH_2OH+H_2O$$

$$RCOOR'+2H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} RCH_2OH+R'OH$$

लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड ($LiAlH_4$) यद्यपि थोड़ा मँहगा पड़ता है लेकिन उत्तम अपचायक है। यह अम्ल का भी प्राथमिक ऐल्कोहॉल मे अपचयन कर देता है।

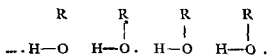
$$CH_3COOH \xrightarrow[LiAlH_4]{(4H)} CH_3CH_2OH+H_2O$$

(7) ग्रीन्यार अभिकर्मक तथा कार्बोनिल यौगिक की अभिक्रिया से—ऐल्कोहॉल ग्रीन्यार सश्लेषण द्वारा भी प्राप्त होते हैं। प्रयोगशाला के लिए यह लाभदायक विधि है, लेकिन अतिव्ययी होने के कारण बृहत्‌मान निर्माण के लिए ठीक नही है।

$$\underset{\underset{H}{|}}{H-\overset{\overset{RMgI}{+}}{C}=O} \longrightarrow H-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-OMgI \xrightarrow{H_2O} H-\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-OH+MgIOH$$

प्राथमिक ऐल्कोहॉल

सामान्य गुण भौतिक—आरम्भिक कुछ सदस्य रगहीन, वाष्पशील द्रव है। आगे के सदस्य ($C_{2} H_{25}OH$ के आगे) मोम के समान ठोस पदार्थ हैं। अणुभार के साथ-साथ इनके क्वथनाक भी बढते हैं। द्रव ऐल्कोहॉल्स जल से हल्के होते है, इनका आपेक्षिक घनत्व 0 8 के लगभग होता है। श्रेणी के प्रथम तीन सदस्य जल में पूर्णतया मिश्रणीय है। उच्चतर सदस्यो की जल मे विलेयता अणुभार म वृद्धि के साथ सतत घटती जाती है।

हाइड्रोजन बन्धन (Hydrogen bonding) **और ऐल्कोहालों मे सगुणन (Association)—**

हाइड्रॉक्सिल समूह जब ऐल्किल समूह से सलगित होता है (जैसे ROH मे) तब समूह काफी ध्रुवीय होता है और इसलिए एक अणु का दूसरे अणु के प्रति सार्थक आकर्षण होता है। यह आकर्षण ठोस और द्रवित अवस्थाओ मे अधिक होता है। इसके परिणामस्वरूप एक OH समूह के धनात्मक हाइड्रोजन और दूसरे-OH समूह के ऋणात्मक ऑक्सीजन परमाणुओ के सयोग द्वारा ऐल्कोहॉलो के अणुओ म सगुणन (association) होता है। जैसे

$$\cdots H-\underset{|}{\overset{R}{O}} \quad H-\underset{|}{\overset{R}{O}}\cdot \quad H-\underset{|}{\overset{R}{O}} \quad H-\underset{|}{\overset{R}{O}}\cdot$$

इस प्रकार के सगुणन को **हाइड्रोजन बन्धन** कहते हैं। यहा हाइड्रोजन परमाणु दो विद्युतऋणी तत्वों के बीच एक पुल (bridge) का कार्य करता है। इसमें वह एक को तो सहसयोजी ब ध और दूसरे को केवल वैद्युत बलो द्वारा ही साधे रहता है। हाइड्रोजन बन्ध की सामर्थ्य लगभग 5 कि॰ कैलोरी प्रति मोल है (अधिकतर सहसयोजी बन्धो की सामर्थ्य 50 से 100 कि॰ कैलोरी प्रति मोल होती है)।

वे द्रव, जिनके अणु आपस मे हाइड्रोजन बन्धो द्वारा सगुणित रहते हैं, सगुणित द्रव कहलाते हैं और इस प्रक्रिया का **सगुणन** कहते हैं।

ऐल्कोहॉलों के क्वथनाक अपने अनुरूप ऐल्किल हैलाइडो, ईथर्स या हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा अधिक होते हैं, क्योकि अणुओ के वाष्पन के लिए ऐल्कोहालो मे उपस्थित हाइड्रोजन बन्धो के ताडन के लिए अतिरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है। फिलत, हाइड्रोजन बन्धो द्वारा सगुणन से अणुभार बढ जाते हैं परन्तु वाष्पशीलता कम हो जाती है जिससे क्वथनाक बढ जाते हैं।

सारणी 13·1 से स्पष्ट हो जायेगा कि लगभग समान अणुभार वाले यौगिकों में हाइड्रोजन बन्धों द्वारा संगुणन के कारण ऐल्कोहॉल्स ऊँचे तापों पर उबलते हैं।

सारणी 13·1 कुछ समान अणु भार वाले यौगिकों के क्वथांक

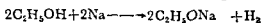
यौगिकों का नाम	अणु भार	क्वथांक °सें० में	टिप्पणी
नार्मल प्रोपेन (C_3H_8)	44	−42·2	संगुणन नहीं
डाइमेथिल ईथर (CH_3OCH_3)	46	−25	संगुणन नहीं
एथिल ऐल्कोहॉल (C_2H_5OH)	46	78·5	संगुणन है
नार्मल ब्यूटेन (C_4H_{10})	58	−0·6	संगुणन नहीं
एथिल मेथिल ईथर ($CH_3OC_2H_5$)	60	10·8	संगुणन नहीं
n प्रोपिल ऐल्कोहॉल (C_3H_7OH)	60	97·2	संगुणन है

रासायनिक—ऐल्कोहॉल्स के प्रमुख गुण अनिवार्य रूप से —OH समूह तथा C—O बन्ध के गुण हैं। इनके सामान्य व्यवहार ROH सूत्र द्वारा निरूपित किए जायेंगे।

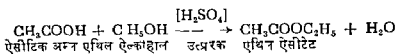
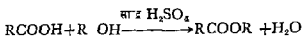
(1) *धातुओं से क्रिया—ऐल्कोहाल का अम्लीय स्वभाव-OH समूह की* उपस्थिति, इनके तनु अम्ल तथा क्षार दोनों प्रकार के स्वभाव का कारण बनती है। उदाहरणार्थ, क्षार धातुओं के साथ क्रिया कर ये ऐल्कॉक्साइड्स बनाते हैं तथा H_2 मुक्त करते हैं (*यह क्रिया* Na *या* K *की जल पर अभिक्रिया से* NaOH अथवा KOH बनाने के समान है)।

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

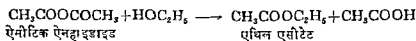
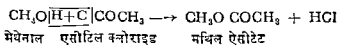
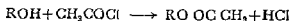
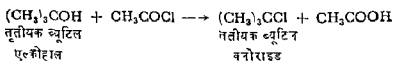
$$2Na + 2ROH \longrightarrow 2R\overset{\ominus}{O}\overset{\oplus}{Na} + H_2$$

$$\underset{\text{एथेनॉल}}{2C_2H_5OH} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{सोडियम एथॉक्साइड}}{2C_2H_5ONa} + H_2$$

(2) **एस्टरीकरण**—ऐल्कोहॉल्स कार्बनिक या अकार्बनिक अम्लों से क्रिया कर एस्टर्स बनाते हैं; यह प्रक्रम **एस्टरीकरण** जाना जाता है।

$$RCOOH + R\ OH \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} RCOOR + H_2O$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{[H_2SO_4]} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
ऐसीटिक अम्ल एथिल ऐल्कोहाल उत्प्रेरक एथिल ऐसीटेट

एस्टरीकरण की आपेक्षिक गति निम्न क्रम में होती है

प्राथमिक > द्वितीयक > तृतीयक

(3) एसीटिल क्लोराइड अथवा एसीटिक एनहाइड्राइड से अभिक्रिया— ऐसीटिलीकरण (Acetylation)—प्राथमिक व द्वितीयक एल्कोहाल्स ऐसीटिल क्लोराइड अथवा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड द्वारा ऐसीटिलित किये जा सकते है। (OH) समूह की हाइड्रोजन ऐसीटिल (CH CO) समूह मे प्रतिस्थापित हो जाती है।

$$ROH + CH_3COCl \longrightarrow RO\ OC\ CH_3 + HCl$$

$$CH_3O\boxed{H + C}COCH_3 \longrightarrow CH_3O\ COCH_3 + HCl$$
मेथेनाल एसीटिल क्लोराइड मथिल ऐसीटेट

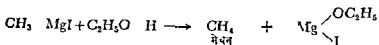
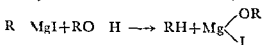
$$CH_3COOCOCH_3 + HOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$
ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड एथिल एसीटेट

तृतीयक ऐल्कोहाल्स सामान्य रूप से एल्कीन्स अथवा तृतीयक एल्किल क्लोराइडस बनाते हैं।

$$(CH_3)_3COH + CH_3COCl \longrightarrow (CH_3)_3CCl + CH_3COOH$$
तृतीयक ब्यूटिल एल्कोहाल — तृतीयक ब्यूटिल क्लोराइड

(4) ग्रीन्यार अभिकमक के साथ अभिक्रिया—एल्किल मैग्नीशियम हैलाइड्स (ग्रीन्यार अभिकमक) के साथ एल्कोहाल्स एल्केन्स बनाते हैं।

$$R\ MgI + RO\ H \longrightarrow RH + Mg\begin{matrix} OR \\ I \end{matrix}$$

$$CH_3\ MgI + C_2H_5O\ H \longrightarrow \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + Mg\begin{matrix} OC_2H_5 \\ I \end{matrix}$$

(5) हैलोजन द्वारा—OH समूह का प्रतिस्थापन—इस कार्य के लिए प्रयुक्त अभिकमक PCl_3 PCl_5 (लाल फास्फोरस + हैलोजेन) तथा हाइड्रोजन हैलाइड्स हैं।

$$ROH + PCl_5 \longrightarrow RCl + POCl_3 + HCl$$

$$C_2H_5OH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{एथिल क्लोराइड}}{C_2H_5Cl} + POCl_3 + HCl$$

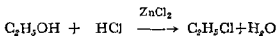
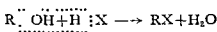
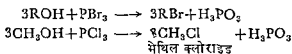
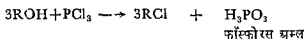
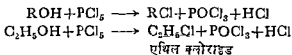
$$3ROH + PCl_3 \longrightarrow 3RCl + \underset{\text{फॉस्फोरस अम्ल}}{H_3PO_3}$$

$$3ROH + PBr_3 \longrightarrow 3RBr + H_3PO_3$$

$$3CH_3OH + PCl_3 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल क्लोराइड}}{3CH_3Cl} + H_3PO_3$$

$$6ROH + 2P + 3I_2 \longrightarrow 6RI + 2H_3PO_3$$

$$R\,\vdots\,OH + H\,\vdots\,X \longrightarrow RX + H_2O$$

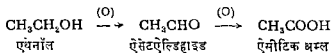
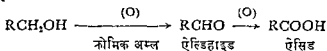
$$C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_2H_5Cl + H_2O$$

हैलोजेन अम्लो की ऐल्कोहॉल्स से अभिक्रिया गति का क्रम इस प्रकार है :—

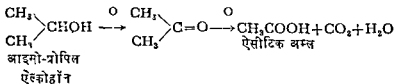
तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक

(6) उपचयन (Oxidation)—ऐल्कोहॉल्स के स्वभावानुसार ये विभिन्न उत्पादो मे अपचित किये जा सकते है। उपचयन के लिए अम्लीय $KMnO_4$ या अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ प्रयोग मे लाए जाते है।

(i) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स उपचयन पर पहले ऐल्डिहाइड और इसके बाद अम्ल देते हैं जिनमे C-परमाणुओ की सख्या उतनी ही होती है, जितनी कि ऐल्कोहाल मे।

$$\underset{\text{प्राथमिक अम्ल}}{RCH_2OH} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ऐल्डिहाइड}}{RCHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ऐसिड}}{RCOOH}$$

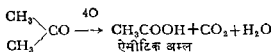
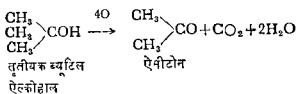
$$\underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ऐसेटऐल्डिहाइड}}{CH_3CHO} \xrightarrow{(O)} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(ii) द्वितीयक ऐल्कोहॉल आॅक्सीकरण पर कीटोन्स देते हैं जिनमें उतनी ही सख्या मे C-परमाणु होते हैं। कीटोन्स पुन आक्सीकरण पर अम्ल देते हैं जिनमे C-परमाणुओ की सख्या कम हो जाती है।

$$\underset{\text{आइसो-प्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHOH} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}O \xrightarrow{O} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + CO_2 + H_2O$$

(iii) तृतीयक ऐल्कोहॉल्स या तो उपचित हो नहीं होते हैं या फिर अनेक उत्पाद-अम्ल या कीटोन्स, जिनमे प्रत्येक में ऐल्कोहॉल से कम कार्बन परमाणु होते हैं, बनाते हैं।

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{4O} (CH_3)_2CO + CO_2 + 2H_2O$$

तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहाल → ऐसीटोन

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{4O} CH_3COOH + CO_2 + H_2O$$

ऐसीटिक अम्ल

(7) उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण (Catalytic Dehydrogenation)—जब ऐल्कोहॉल की वाष्प गर्म अपचित कॉपर अथवा कॉपर-क्रोमियम मिश्र धातु या कॉपर निकल मिश्र धातु पर 300° से० पर प्रवाहित की जाती है, तो प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स ऐल्डिहाइड व H_2 देते हैं, द्वितीयक ऐल्कोहाल्स कीटोन व H_2 तथा तृतीयक ऐल्कोहाल्स जलवाष्प तथा ऐल्कीन्स बनाते हैं।

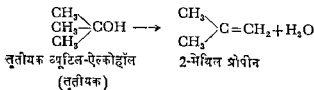
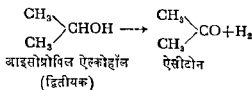
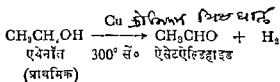
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[300^\circ \text{ से०}]{Cu \text{ क्रोमियम मिश्र धातु}} CH_3CHO + H_2$$

एथेनॉल (प्राथमिक) → ऐसेटऐल्डिहाइड

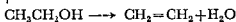
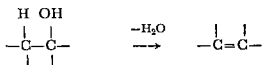
$$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2CO + H_2$$

आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल (द्वितीयक) → ऐसीटोन

$$(CH_3)_3COH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O$$

तृतीयक ब्यूटिल-ऐल्कोहॉल (तृतीयक) → 2-मेथिल प्रोपीन

(8) ऐल्कोहाल्स का निर्जलीकरण (Dehydration)—ऐल्कोहॉल्स का ऐल्कीन्स में रूपान्तरण निर्जलीकरण कहलाता है। यह विलोपन अभिक्रिया का एक उदाहरण है।

$$\begin{array}{c} \text{H}\ \ \text{OH} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$$

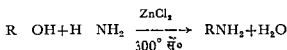
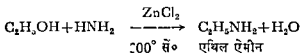
$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2=CH_2+H_2O$$

यह अभिक्रिया साधारणतया ऐल्कोहॉल्स की वाष्प को निर्जलीकारकों, जैसे लाल तप्त ऐलुमिनियम आक्साइड, कोक के सस्तर (Bed) अथवा फॉस्फोरिक अम्ल से भिगोये झावा के टुकड़े आदि, में से प्रवाहित करने पर पूर्ण होती है। इन परिस्थितियों में, निर्जलीकरण लगातार किया जाता है। निकली हुई गैस ऐल्कीन तथा जल-वाष्प का मिश्रण होती है।

ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण होने की आसानी का क्रम इस प्रकार है :

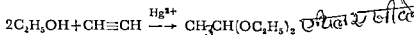
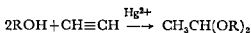
तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक।

(9) **अमोनिया के साथ अभिक्रिया**—जब ऐल्कोहॉल्स की वाष्प अमोनिया के साथ $ZnCl_2$ पर 300° सें० पर प्रवाहित की जाती है तो संगत प्राथमिक ऐमीन्स बनती हैं।

$$R\ \ OH+H\ \ NH_2 \xrightarrow[300^\circ \text{ सें०}]{ZnCl_2} RNH_2+H_2O$$

$$C_2H_5OH+HNH_2 \xrightarrow[300^\circ \text{ सें०}]{ZnCl_2} \underset{\text{एथिल ऐमीन}}{C_2H_5NH_2}+H_2O$$

(10) **ऐसीटिलीन के साथ अभिक्रिया**—ऐल्कोहॉल ऐसीटिलीन के साथ संयुक्त होकर (पारे के यौगिकों की उत्प्रेरक के रूप में उपस्थिति में) ऐसीटैल्स (Acetals) बनाते हैं।

$$2ROH+CH\equiv CH \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CH(OR)_2$$

$$2C_2H_5OH+CH\equiv CH \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CH(OC_2H_5)_2$$ एथिल ऐसीटैल

प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल्स में अन्तर—प्राथमिक, द्वितीयक एवं तृतीयक ऐल्कोहॉल्स के अभिलाक्षणिक व्यवहार (characteristic behaviour) के अभिनिर्धारण में निम्नांकित पाँच विधियाँ अनुप्रयुक्त होती हैं

(1) उपचयन विधि (2) उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण विधि
(3) विक्टर-मेयर विधि (4) एस्टरीकरण विधि
(5) ल्यूकस परीक्षण (Lucas Test)

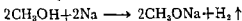
सारणी 13 2 तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल्स का तुलनात्मक अध्ययन

विधि	प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स	द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स	तृतीयक ऐल्कोहॉल्स
(1) ऑक्सीकरण विधि—	देखो रासायनिक गुण (6)	देखो रासायनिक गुण (6)	देखो रासायनिक गुण (6)
(2) उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण विधि—	देखो रासायनिक गुण (7)	देखो र सायनिक गुण (7)	देखो रासायनिक गुण (7)
(3) विक्टर मेयर विधि अथवा लाल, नीली व श्वेत अभिक्रिया —(*i*) सर्वप्रथम लाल फॉस्फोरस व I_2 की क्रिया से ऐल्कोहॉल्स एल्किल आयोडाइड्स मे बदले जाते है । (*ii*) रजत नाइट्राइट ($AgNO_2$) की क्रिया से एल्किल आयोडाइड्स संगत ऐल्किल-नैराफिन्स में रूपान्तरित किए जाते है । (*iii*) जब नाइट्रो-नैराफिन्स HNO₂ के साथ अभिकृत कराए जाते है तो भिन्न-भिन्न यौगिक प्राप्त होते है जो कि NaOH की अभिक्रिया से भिन्न भिन्न रग देते है ।	CH_3-CH_2-OH ↓ P+I CH_3-CH_2-I ↓ $AgNO_2$ $CH_3-CH_2-NO_2$ ↓ $OH-N=O$ $CH_3-C(-NO_2)(=N-OH)$ नाइट्रॉलिक अम्ल ↓ NaOH रक्त जैसा लाल रग	$(CH_3)_2C(H)(OH)$ ↓ P+I $(CH_3)_2C(H)(I)$ ↓ $AgNO_2$ $(CH_3)_2C(H)(NO_2)$ ↓ $OH-N=O$ $(CH_3)_2C(NO_2)(N=O)$ स्यूडो नाइट्रॉल	$(CH_3)_2C(CH_3)(OH)$ ↓ P+I $(CH_3)_2C(CH_3)(I)$ ↓ $AgNO_2$ $(CH_3)_2C(CH_3)(NO_2)$ ↓ $OH-N=O$ कोई भी हाइड्रोजन परमाणु सक्रिय C पर उपस्थित नहीं होने क कारण कोई क्रिया नही होती । NaOH के साथ भी कोई रग प्राप्त नही होता ।

विधि	प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स	द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स	तृतीयक ऐल्कोहॉल्स
		$\downarrow NaOH$ गहरा नीला रंग	
(4) एस्टरीकरण— इस प्रक्रम में जब ऐल्कोहॉल्स तथा ऐसीटिक अम्ल तुल्यमान मात्राओं में बन्द की हुई नलिकाओं में गर्म किए जाते है, तो संगत एस्टर्स प्राप्त होते है। तीनों प्रकार के ऐल्कोहॉल्स की अभिक्रियाशीलता इस क्रम में है : प्राथ०>द्विती०>तृती०	प्राथ० ऐल्कोहॉल्स लगभग 45·7% एस्टर उत्पन्न करते है। $CH_3CH_2OH + CH_3COOH$ $\xrightarrow{154° \text{ सें० गर्म करो}}$ $CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ एथिल ऐसीटेट	द्विती० ऐल्कोहॉल्स लगभग 5·4% एस्टर उत्पन्न करते है। $(CH_3)_2C(H)(OH) + CH_3COOH$ $\xrightarrow{154° \text{ सें० गर्म करो}}$ $(CH_3)_2C(H)(OCOCH_3) + H_2O$ आइसोप्रोपिल ऐसीटेट	तृतीयक ऐल्कोहॉल्स 1·4% तक एस्टर बनाते है। $(CH_3)_2C(CH_3)(OH) + CH_3COOH$ $\xrightarrow{154° \text{ सें० गर्म करो}}$ $(CH_3)_2C(CH_3)(OCOCH_3) + H_2O$ तृती० ब्यूटिल ऐसीटेट
(5) ल्यूकस परीक्षण— ल्यूकस अभिकर्मक ($HCl + ZnCl_2$ का मिश्रण) को ऐल्कोहॉल्स के साथ मिलाने पर	कमरे के ताप पर प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स ल्यूकस अभिकर्मक से अभिक्रिया नहीं करते।	द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स पांच से दस मिनट के अन्दर अभिक्रिया करते है और ऐल्किल क्लोराइड की तेलीय तह बनाते है।	तृतीयक ऐल्कोहॉल्स तत्काल क्रिया करते हैं और ऐल्किल क्लोराइड बनाते है जो ल्यूकस अभिकर्मक में अविलेय है और कम भारी तेलीय सतह के रूप में अलग हो जाते है।

-OH समूह की पहचान—अज्ञात सरचना वाले यौगिको मे —OH (हाइड्रॉक्सिल) समूह की पहचान निम्नांकित परीक्षणो द्वारा करते हैं :—

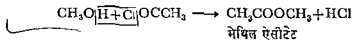
(1) शुष्क (आर्द्रता रहित) यौगिक पर धात्विक Na या K की अभिक्रिया से— —OH समूह युक्त शुष्क यौगिक Na या K से अभिक्रिया करता है; परिणामस्वरूप हाइड्रोजन गैस निकलती है तथा क्षारीय ऐल्कोहॉलेट अथवा क्षारीय ऐल्कॉक्साइड बनता है। उदाहरणार्थ—

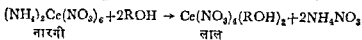
$$2CH_3OH+2Na \longrightarrow 2CH_3ONa+H_2\uparrow$$

(2) यौगिक की PCl_5 के साथ अभिक्रिया से—हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त यौगिक PCl_5 से अभिक्रिया कर ऊष्मा उन्मोचन के साथ HCl अम्ल के धूम देते हैं। इस क्रिया मे —OH समूह का Cl परमाणु से विनिमय हो जाता है, फलतः ऐल्किल हैलाइड का निर्माण होता है।

$$CH_3OH+PCl_5 \longrightarrow CH_3Cl+POCl_3+HCl$$

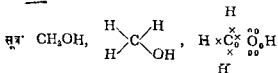
(3) शुष्क यौगिक को ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रिया द्वारा—

CH_3COCl, हाइड्रॉक्सिल समूह युक्त यौगिक से क्रिया कर एस्टर बनाता है व HCl गैस निकलती है।

$$CH_3O\boxed{H+Cl}OCCH_3 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOCH_3}+HCl$$

(4) सेरिक अमोनियम नाइट्रट परीक्षण—यह सर्वाधिक सूक्ष्म एव सुग्राही परीक्षण है। जब नारगी रग के, सेरिक अमोनियम नाइट्रेट के जलीय विलयन की 4-5 बूद थोड़े से -OH समूह वाले यौगिक मे डालते हैं तो रग लाल हो जाता है।

$$\underset{\text{नारगी}}{(NH_4)_2Ce(NO_3)_6}+2ROH \rightarrow \underset{\text{लाल}}{Ce(NO_3)_4(ROH)_2}+2NH_4NO_3$$

कुछ व्यक्तिगत सदस्य

मेथिल ऐल्कोहॉल, काष्ठज स्पिरिट (Methyl Alcohol, Wood Spirit)

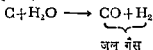
सूत्र CH_3OH, $\begin{matrix} H & & H \\ & C & \\ H & & OH \end{matrix}$, $H \times \overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}} \overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}} H$

चिरकाल से उद्योग मे मेथिल ऐल्कोहॉल्स काष्ठ के भजक आसवन द्वारा प्राप्त किया जाता था, इसी कारण इसका नाम 'काष्ठज स्पिरिट' पड़ा।

बनाने की विधियाँ—मेथिल ऐल्कोहॉल ऐल्कोहॉल्स बनाने की सामान्य विधियो स बनाया जाता है।

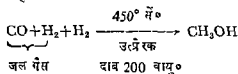
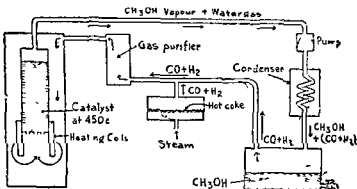
वृहत्मान निर्माण—मेथिल ऐल्कोहॉल वृहद मात्रा में निम्नांकित विधियों से बनाया जाता है

(1) **संश्लेषणात्मक प्रक्रम**—संश्लेषण दो पदों में होता है —

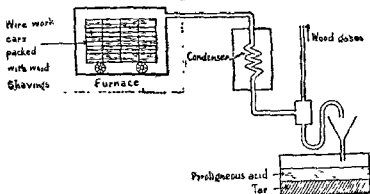
(अ) लाल तप्त कोक पर जल-वाष्प प्रवाहित करने पर जल गैस ($CO+H_2$ का मिश्रण) प्राप्त होता है।

$$C+H_2O \longrightarrow \underbrace{CO+H_2}_{\text{जल गैस}}$$

(ब) इस प्रकार निर्मित जल गैस का शोधन किया जाता है तथा आधे आयतन हाइड्रोजन के साथ, अधिक दाब पर (200 600 वायुमंडल), जिंक व क्रोमियम के ऑक्साइड्स के मिश्रण (बेसिक क्रोमेट, $4ZnO\ CrO_3$ उत्प्रेरक) पर, 3*0-450° सें० पर प्रवाहित की जाती है। इस क्रिया में जल गैस की CO, हाइड्रोजन द्वारा, उत्प्रेरक की उपस्थिति में अनुकूलतम ताप 450° से० पर, अपचित होकर मेथेनॉल बनाती है।

$$\underbrace{CO+H_2}_{\text{जल गैस}}+H_2 \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{450^\circ \text{ सें०}} CH_3OH$$

दाब 200 वायु०

उत्प्रेरक पर गैसों को लगातार प्रवाहित करने की व्यवस्था की जाती है ताकि बिना भंग हुए मेथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण होता रहे (देखो चित्र 13 1)। यथासम्भव सभी अनुकूल परिस्थितियों में मेथिल ऐल्कोहॉल की प्राप्ति लगभग मात्रात्मक होती है एवं प्रतिशत शुद्धता 99% होती है।

चित्र 13 1. जल गैस से मेथिल एल्कोहॉल का वृहत्मान निर्माण

(2) **काष्ठ के भंजक आसवन द्वारा**—इस प्रक्रम में पहियेदार तारों (wires) से निर्मित गाडी में लकडी की छीलन डाली जाती है। यह गाडी इच्छानुसार

विशाल क्षैतिज लोह-रिटॉर्ट के भीतर या बाहर चलाई जा सकती है तथा वायु की अनुपस्थिति में गर्म की जाती है ताकि सब वाष्पशील-उत्पाद निकल जाएँ (देखो चित्र 13.2)। आसुत को मधनित्र की श्रेणियों से प्रवाहित करते हैं तथा

चित्र 13·2. लकड़ी का भंजक आसवन

द्रवावयवों के मिश्रण को ग्राही पात्र में एकत्रित कर लिया जाता है। वाष्पशील गैसों को गैस होल्डर्स में भेजा जाता है, यहाँ यह ईंधन के रूप में काम आती है। यह काष्ठ गैस (Wood gas) कहलाती है। काष्ठ-कोयला (Wood charcoal) रिटॉर्ट में बच रहता है।

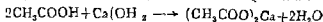
आसुत निम्नांकित द्रवों का मिश्रण होता है.

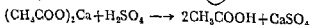
(अ) मेथिल ऐल्कोहॉल (CH_3OH) 2–4%

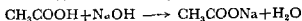
(ब) ऐसीटोन (CH_3COCH_3) 0.1–0.5%

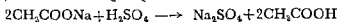
(स) ऐसीटिक अम्ल (CH_3COOH) 5–8%

और इसे पाइरोलिग्नियस अम्ल (Pyroligneous Acid) या पाइरो अम्ल (Pyro Acid) कहते हैं। उपरोक्त अवयवों के अतिरिक्त पाइरो अम्ल में काष्ठ-टार (Wood tar) एवं फिनोलिक यौगिक (Phenolic compounds) भी होते हैं। जलीय विलयन का आसवन किया जाता है और पाइरो अम्ल की वाष्प को गर्म दूधिया चूना [$Ca(OH)_2$ विलयन] युक्त बन्द पात्रों में से प्रवाहित किया जाता है। इस प्रकार प्रवाहित होते समय पाइरो अम्ल का ऐसीटिक अम्लांश $Ca(OH)_2$ विलयन से अभिक्रिया करता है एवं अवाष्पशील कैल्सियम ऐसीटेट में रूपान्तरित हो जाता है।

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

सान्द्र H_2SO_4 के साथ $(COO)_2Ca$ के आसवन से ऐसीटिक अम्ल की पुनर्प्राप्ति हो जाती है।

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4$$

आसुत में 40 60% तथा ऐसीटिक अम्ल होता है। इसे दाहक सोडा द्वारा उदासीन कर लिया जाता है; फलतः साडियम ऐसीटेट बन जाता है।

$$CH_3COOH+NaOH \longrightarrow CH_3COONa+H_2O$$

परिणामी विलयन को ठंडा होने दिया जाता है, फलतः सोडियम ऐसीटेट के क्रिस्टल्स तीन अणु क्रिस्टलन-जल के साथ ($CH_3COONa\ 3H_2O$) प्राप्त होते हैं। सोडियम ऐसीटेट को गर्म करके निर्जलित किया जाता है, एवं निर्जल सोडियम ऐसीटेट का सान्द्र H_2SO_4 के साथ आसवन किया जाता है। इससे शुद्ध ग्लैशल (glacial) ऐसीटिक अम्ल प्राप्त होता है।

$$2CH_3COONa+H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4+2CH_3COOH$$

मेथिल ऐल्कोहॉल की वाष्प (क्वथनांक 65° सें०), ऐसीटोन (क्वथनांक 56° से०) तथा जल अनाभिकृत हो प्रवाहित होकर चली जाती है एवं द्रवित कर ली जाती है। जलीय आसुत, जिसमें ऐसीटोन व जल भी होता है, का प्रभाजी आसवन किया जाता है जिसमें 70% मेथिल ऐल्कोहाल प्राप्त होता है। यह काष्ठ स्पिरिट कहलाता है। काष्ठ स्पिरिट का पुनः आसवन करने पर 98% मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

मेथिल ऐल्कोहाल तथा ऐसीटोन का शोधन :

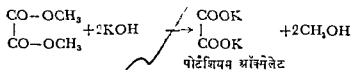
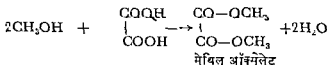
पूर्ण रूप से शुद्ध मेथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन प्राप्त करने की निम्नांकित विधियां हैं

(1) मेथिल ऐल्कोहाल के लिए—(अ) थोड़ी मात्रा में ऐसीटोन युक्त मेथिल ऐल्कोहाल जब निर्जल ऑक्सैलिक अम्ल से अभिकृत कराया जाता है तो ठोस मेथिल आक्सैलेट प्राप्त होता है। यह ठोस आक्सैलेट छान कर तथा ऐसीटोन व अन्य अशुद्धियों को हटाने के लिए धोया जाता है। तब तक दाहक पोटाश की पर्याप्त मात्रा के साथ आसुत किया जाता है। इस प्रक्रम में मेथिल ऑक्सैलेट का दाहक पोटाश के साथ उबालन पर, इनका जल-अपघटन हो जाता है जिसमें अवाष्पशील पोटैशियम ऑक्सैलेट तो बच जाता है व वाष्पशील मेथेनॉल आसुत हो जाता है। आसवित मेथेनॉल का अनबुझे चूने पर सुखा कर, पुनः आसवन कर लेते हैं।

$$2CH_3OH + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO-OCH_3 \\ | \\ CO-OCH_3 \end{array} + 2H_2O$$

मेथिल ऑक्सैलेट

$$\begin{array}{l} CO-OCH_3 \\ | \\ CO-OCH_3 \end{array} + 2KOH \longrightarrow \begin{array}{l} COOK \\ | \\ COOK \end{array} + 2CH_3OH$$

पोटैशियम ऑक्सैलेट

(ब) ऐसीटिक अम्ल से विलगित पाइरोलिग्नियस अम्ल के नमूने से शुद्ध CH_3OH प्राप्त करने की दूसरी विधि इसे निर्जल $CaCl_2$ से अभिक्रिया कराने की है। इससे क्रिस्टलीय यौगिक $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$ बनता है। इन परिस्थितियों में ऐसीटोन अपरिवर्तित रहता है अतः आसवन द्वारा पृथक् किया जा सकता है। आसवन फ्लास्क के अवशेष का, तब उबलते जल से अपघटन करते हैं तथा मेथिल ऐल्कोहॉल का आसवन कर लिया जाता है।

इस प्रकार प्राप्त मेथिल ऐल्कोहॉल में अभी भी जल की अशुद्धि होती है। यह अनबुझे चूने पर बार-बार आसवन करके हटाई जाती है। अन्त में धात्विक कैल्सियम के साथ आसवन करते हैं जिससे विशुद्ध मेथिल ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

(2) ऐसीटोन के लिए—जब मेथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटोन के मिश्रण की सान्द्र $NaHSO_3$ से अभिक्रिया कराई जाती है तो ऐसीटोन का एक क्रिस्टलीय सोडियम बाइ-सल्फाइट यौगिक बनता है। अविलेय सोडियम बाइ-सल्फाइट यौगिक फिल्टर कर मेथिल-ऐल्कोहॉल से मुक्त करने के लिए धोया जाता है। इस बाइ-सल्फाइट यौगिक से तनु H_2SO_4 की क्रिया से ऐसीटोन पुनः उत्पन्न हो जाता है जिसे कि प्रभाजी आसवन से विशुद्ध अवस्था में प्राप्त किया जाता है। इस प्रक्रम में बाइ-सल्फाइट यौगिक का, तनु H_2SO_4 के साथ उबालने के कारण, जल-अपघटन हो जाता है।

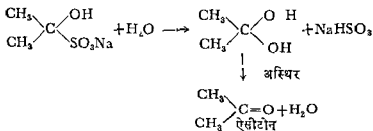
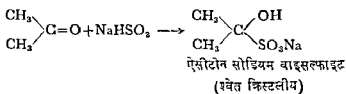
$$(CH_3)_2C{=}O + NaHSO_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)(SO_3Na)$$

ऐसीटोन सोडियम बाइसल्फाइट
(श्वेत क्रिस्टलीय)

$$(CH_3)_2C(OH)(SO_3Na) + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)(OH) + NaHSO_3$$

↓ अस्थिर

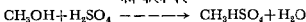
$$(CH_3)_2C{=}O + H_2O$$

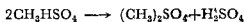
ऐसीटोन

गुण : भौतिक—मेथिल ऐल्कोहॉल रंगहीन, ज्वलनशील द्रव (क्वथनांक 64·5° सें०) है। ये शराब की सी गन्ध का होता है तथा स्वाद में जलन सी पैदा करता है। जल में यह सब अनुपातों में विलेय है। यदि इसे पिया जाए तो यह विषाक्त होता है। इसका कारण यह है कि उपचयन पर यह फार्मऐल्डिहाइड तथा फार्मिक अम्ल जैसे कुछ विषाक्त यौगिक बनाता है। इस विषाक्त स्वभाव के कारण

यह एथिल ऐल्कोहॉल मे, पीने के कार्य के अयोग्य बनाने के लिए, विकृत (denature) करने को मिलाया जाता है। विकृतीकृत एथिल ऐल्कोहॉल (Denatured Ethyl Alcohol) को मेथिलित स्पिरिट (Methylated Spirit) कहते हैं।

रासायनिक—पूर्वोक्त सभी रासायनिक क्रियाएँ यह देता है। कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ नीचे दी गई है—

(1) **गन्धकाम्ल के साथ अभिक्रिया**—सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म किये जाने पर मेथिल हाइड्रोजन-सल्फेट प्राप्त होता है व थोडी मात्रा मे डाइमेथिल सल्फेट बनता है।

$$CH_3OH + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} CH_3HSO_4 + H_2O$$

मेथिल हाइड्रोजन सल्फेट का कम दाब पर आसवन करने से मेथिल सल्फेट मे रूपान्तरण हो जाता है।

$$2CH_3HSO_4 \longrightarrow (CH_3)_2SO_4 + H_2SO_4$$

मेथिल सल्फेट मेथिलनकारक के रूप मे काम मे आता है।

(2) **योगात्मक अभिक्रियाएँ (Addition Reactions)**—अनेक अकार्बनिक यौगिको के साथ मेथेनॉल आणविक यौगिक, जैसे $MgCl_2.6CH_3OH$, $CuSO_4.2CH_3OH$, $CaCl_2.4CH_3OH$ आदि बनाता है।

उपयोग—यह (1) लाख (shellac) के विलायक के रूप मे,

(2) एथिल ऐल्कोहॉल के विकृतीकारक (denaturant) के रूप मे,

(3) फार्मऐल्डिहाइड एव फार्मेलिन के वृहत्मान निर्माण मे प्रारम्भिक पदार्थ के रूप मे,

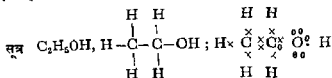
(4) ऑटोमोबिल—रेडियेटर्स के लिए अहिमकारी (antifreeze) के रूप मे काम आता है।

परीक्षण—(1) सान्द्र H_2SO_4 तथा सैलिसिलिक अम्ल के साथ गर्म करने पर यह मेथिल सैलिसिलेट बनाता है, जिसकी ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन (Oil of Winter Green) के समान, एक विशेष गंध होती है (एथिल ऐल्कोहॉल इस गुण मे भिन्न है)।

(2) आयोडीन एव क्षार के साथ गर्म करने पर यह आयोडोफार्म नही बनाता है (एथेनॉल से विभेद)।

(3) पोटैशियम डाइक्रोमेट तथा सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ गर्म किए जाने पर यह फार्मऐल्डिहाइड की तीखी अभिलाक्षणिक गध देता है।

एथिल ऐल्कोहॉल, मद्य-स्पिरिट (Ethyl Alcohol, Spirit of Wine)

$$\text{सूत्र}\quad C_2H_5OH,\ H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH\ ;\ H\times\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}}\overset{\times}{\times}\overset{H}{\underset{H}{\overset{\times}{\underset{\times}{C}}}}\overset{\times}{\circ}\ \overset{\circ\circ}{\underset{\circ\circ}{O}}\overset{\circ}{\circ}\ H$$

इसे साधारण रूप से एल्कोहॉल ही कहते है। यह सर्वप्रमुख ऐल्कोहॉल है। औषधियो एव उद्योग मे यह बहुतायत से उपयोग म आता है।

बनाने की विधिया—इनके लिए ऐल्कोहॉल्स के बनाने की सामान्य विधिया देखो।

एथिल ऐल्कोहॉल का बृहत्मान निर्माण—

बड़े पैमाने पर एथेनॉल के निर्माण मे दो विधिया अधिक लाभदायक है।

(1) स्टार्च युक्त पदार्थों, जैसे जो, चावल, आलू आदि के किण्वन से।

(2) शीरा (Molasses—मोलैसेज) से किण्वन द्वारा—मोलैसेज या शीरा शर्करा उद्योग मे अपशिष्ट उत्पाद होता है। इसमे 20% शर्करा, 32% प्रतीप शर्करा (Invert Sugar, ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस का निर्माण) होती है।

एथेनॉल के निर्माण का वर्णन करने से पूर्व **किण्वन** (Fermentation) का स्पष्टीकरण किया जाएगा।

किण्वन—"जटिल नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक पदार्थों द्वारा (जो कि ऐन्ज़ाइम कहलाते है) *जटिल कार्बनिक अणुओ का सरल अणुओ मे अपघटन होना* **किण्वन** कहलाता है।" इस प्रक्रम मे ऊष्मा का उन्मोचन होता है एव गैस निकलती है। एन्जाइम जीवो मे उपस्थित होते हैं। उदाहरणार्थ—

(i) शर्करा विलयन से शराब का उत्पादन।

(ii) दूध का खट्टा होना (souring)।

गैस निकलने के कारण किण्वन के समय द्रव उबलता हुआ प्रतीत होता है। पास्तुर (Pasteur) के अनुसार किण्वन विलयन मे उपस्थित किसी जीव (जिन्हे **किण्व**—Ferment—कहते है) द्वारा होता है या फिर किसी सूक्ष्म जीव, जो कि विलयन के सम्पर्क मे आता है, द्वारा होता है। दूसरे शब्दो मे, पास्तुर के अनुसार, किण्वन कार्बनिक यौगिको पर (विलयन अवस्था मे) कुछ विशेष प्रकार के सूक्ष्म जीवों की शरीर क्रियात्मक सक्रियता (Physiological Activity) के कारण होता है। किण्व प्राय. एक प्रकार के यीस्ट (खमीर), अपने विकास और वृद्धि के लिए ऊर्जा काम मे लेते हैं। यह ऊर्जा किण्वन प्रक्रम के परिणामस्वरूप उत्पन्न होती है।

इस सिद्धान्त की पुष्टि मे पास्तुर ने दिखाया कि जब यीस्ट के जीवित कोश शर्करा के विलयन मे डालते हैं, तो किण्वन प्रारम्भ हो जाता है। लेकिन यदि विलयन को उबालकर, वायु-सम्पर्क से रहित (क्योंकि वायु मे अनगणित यीस्ट कोशिकाएँ तैरती रहती हैं) रखा जाता है, तो किण्वन नही होता है। इसका कारण यह है कि उबालने पर विलयन मे उपस्थित यीस्ट कोशिकाएँ पूर्ण रूप से नष्ट हो जाती है।

लेकिन जब बुकनर (Buchner) ने यह सिद्ध किया कि निर्जीव सूक्ष्म-जीव (निर्जीव-किण्व) भी भली प्रकार से किण्वन कर सकते हैं, तो पास्तुर का सिद्धान्त अमान्य हो गया। अपने इस सिद्धान्त की पुष्टि मे, बुकनर ने जीवित यीस्ट कोशिकाओ तथा बालू के मिश्रण को पीसा जिससे यीस्ट कोश नष्ट हो गये। इस सदलित (crushed) पदार्थ को (जल के साथ) छानने के बाद जो 'फिल्टरित प्राप्त हुआ यद्यपि वह जीवित कोशो से शून्य था तो भी निश्चित रूप से शर्करा विलयन को एथेनॉल मे रूपान्तरित करने की क्षमता रखता था। किण्वीकरण की शक्ति एक एन्ज़ाइम—जाइमेस की उपस्थिति के कारण मानी गई। यह जाइमेस (जीवित यीस्ट कोशो की वृद्धि के समय स्रवित) नष्ट यीस्ट कोशो के निष्कर्ष मे उपस्थित था। जीवित सूक्ष्म जीव (जैसे—यीस्ट व अन्य प्रकार के जीवाणु) एन्ज़ाइम्स पैदा करते हैं। यही कारण है कि *किण्वन के प्रक्रम काल मे जीवित सूक्ष्म जीवो का अस्तित्व अत्यावश्यक है।* प्रक्रम काल मे इन सूक्ष्म जीवो को जीवित रखने के लिए प्रत्येक सावधानी रखी जाती है। उदाहरण के लिए, यदि जीवित जीवो की वृद्धि रुकती है, तो एन्ज़ाइम की उत्पत्ति भी रुकेगी और फलत किण्वन का प्रक्रम रुक जायेगा।

एन्ज़ाइम्स (Enzymes)—एन्ज़ाइम्स प्रोटीन्स के समान सघटन वाले निर्जीव कोलाइडी एव अत्यन्त जटिल नाइट्रोजन युक्त पदार्थ होते हैं। उच्च तथा सूक्ष्म जीवो के जीवित कोशो द्वारा एन्ज़ाइम्स (कार्बनिक उत्प्रेरक) का स्रवण (secretion) होता है। सूक्ष्म जीवो मे अनेक प्रकार के एन्ज़ाइम्स होते हैं। कारण कि इनमे वृद्धि, पाचन, प्रजनन आदि सभी कार्य एक ही कोश मे होते हैं (उदाहरणार्थ-यीस्ट कोशो मे स्यूक्रेस, माल्टेस, लैक्टेस आदि एन्ज़ाइम होते हैं।) अधिकांश जीव-रासायनिक अभिक्रियाएँ एन्ज़ाइम द्वारा नियत्रित होती है। उदाहरण के लिए, स्टार्च और इक्षु शर्करा (Cane Sugar) मानव भोजन के मुख्य अश है। स्टार्च टायालिन (Ptyalin) नामक एन्ज़ाइम, जो कि लार मे उपस्थित होता है, द्वारा माल्टोस मे रूपान्तरित हो जाता है। मानव प्रणाली मे एन्ज़ाइम जैसे कि ऐमिलॉप्सिन (Amylopsin), डायास्टेस (Diastase), माल्टेस (Maltase), इनवर्टेस (Invertase) आदि कार्बोहाइड्रेट्स को मुख्य रूप से डेक्स्ट्रो-ग्लूकोस (Dextro Glucose) मे रूपान्तरित करते है। यह ग्लूकोस रक्त मे अवशोषित होकर मानव शरीर के कोशो एव ऊतका (Tissues) के कार्य मे उपयोग मे आता है।

एन्जाइम्स की विशेषताएँ—

(1) **ताप तथा pH का प्रभाव**—एन्जाइम्स की उत्प्रेरक क्रियाशीलता ताप एवं अम्लता (pH) पर निर्भर करती है। प्रत्येक एन्जाइम के लिए विशेष pH होता है जिस पर इसकी उत्प्रेरक क्रियाशीलता सर्वाधिक होती है। यह pH उनके लिए अनुकूलतम pH कहलाता है। इसी प्रकार जिस ताप पर इसकी सक्रियता सबसे अधिक हो, वह ताप अनुकूलतम ताप कहा जाता है। अधिकांश एन्जाइम उदासीन अथवा मंद क्षारीय माध्यम में (जैसे—ट्रिप्सिन—Trypsin) सबसे अधिक क्रिया करते हैं और कुछ मन्द अम्लीय विलयन में (जैसे—पेप्सिन—Pepsin) क्रिया करते हैं। अधिकांश एन्जाइम्स के लिए अनुकूलतम ताप 37° सें० है। ताप में वृद्धि या कमी एन्जाइम्स की सक्रियता पर प्रभाव डालते हैं। उदाहरणार्थ 0° सें० पर अधिकांश एन्जाइम्स निष्क्रिय हो जाते है और 100° सें० पर नष्ट हो जाते हैं।

(2) **एन्जाइम क्रिया की वरणशीलता** (Selectivity)—ये अपनी सक्रियता में वरणशील होते हैं। उदाहरणार्थ—जाइमेस एन्जाइम केवल ग्लूकोस पर क्रिया करके एथेनॉल बनाता है लैक्टेस केवल लैक्टोस पर क्रिया कर ग्लूकोस व गैलेक्टोस बनाता है। डायास्टेस स्टार्च का केवल माल्टोस में जल-अपघटन उत्प्रेरित करता है, लेकिन माल्टोस का ग्लूकोस में जल-अपघटन करने के लिए माल्टेस एन्जाइम की आवश्यकता होती है। इनवर्टेस स्यूक्रोस को केवल ग्लूकोस व फ्रक्टोस में ही बदलता है लेकिन ग्लूकोस व फ्रक्टोस दोनों को एथेनॉल व CO_2 में परिवर्तित करने के लिए जाइमेस एन्जाइम की आवश्यकता होती है। अतः एन्जाइम्स की क्रिया ताले और चाबी की व्यवस्था के समान होती है। जिस प्रकार एक चाबी एक विशेष ताला ही खोल सकती है, उसी प्रकार एक एन्जाइम किसी कार्बनिक पदार्थ विशेष पर ही क्रिया करेगा।

(3) **एन्जाइम्स की उत्प्रेरणात्मक सक्रियता**—एन्जाइम्स सच्चे उत्प्रेरक होते हैं, क्योंकि अपनी मात्रा से हजारों गुना मात्रा वाले पदार्थ का रूपान्तरण कर देते हैं। अधिकांश एन्जाइम्स जल-अपघटनीय (अर्थात् जल और कार्बनिक पदार्थ में ये पारस्परिक क्रिया कराते हैं जिससे नया पदार्थ उत्पन्न होता है) होते हैं और शनैः शनैः अभिक्रिया (जिसे ये उत्प्रेरित करते हैं) काल में अप्रकट होते जाते हैं। उत्प्रेरक विषों के प्रति ये अत्यन्त सुग्राहक (Sensitive) होते हैं, एवं पारा, आर्सेनिक आदि के लवणों (उत्प्रेरक-विष) द्वारा निष्क्रिय हो जाते हैं। एन्जाइम्स किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की साम्य अवस्था में परिवर्तन नहीं करते हैं। ये केवल अभिक्रिया गति में ही परिवर्तन ला सकते हैं।

विभिन्न प्रकार के एन्जाइम्स—अग्रांकित सारणी संक्षेप में कुछ मुख्य वर्गों के एन्जाइम्स का उल्लेख करती है।

सारणी 13.3. जल-अपघटन करने वाले एन्जाइम्स

नाम	पदार्थ	निर्मित उत्पादन	स्रोत
1. डायास्टेस	स्टार्च	माल्टोस	यीस्ट, अंकुरित जौ
2. इनवर्टेस	इक्षु शर्करा	ग्लूकोस और फ्रक्टोस	यीस्ट
3. माल्टेस	माल्टोस	ग्लूकस	(माल्ट) यीस्ट
4. पेप्सिन	प्रोटीन्स	ऐमीनो अम्ल	उदर (पेट)
5. ट्रिप्सिन	प्रोटीन्स	ऐमीनो अम्ल	अग्न्याशय (पैन्क्रियास —Pancreas)

सारणी 13.4 उपचायक और अपचायक एन्जाइम्स

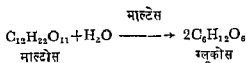
नाम	पदार्थ	निर्मित उत्पाद	स्रोत
1. जाइमेस	ग्लूकोस या फ्रक्टोस	$CO_2 + C_2H_5OH$	यीस्ट
2. ऐल्डिहाइड-ऑक्सीडेस	ऐल्डिहाइड	अम्ल	आलू

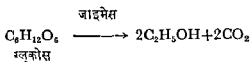
ऐल्कोहॉली किण्वन— यीस्ट कोशों में पाये जाने वाले एन्जाइम्स की सक्रियता द्वारा कार्बोहाइड्रेट्स से ऐल्कोहॉल उत्पादन को **ऐल्कोहॉली किण्वन** कहते हैं। यीस्ट एककोशीय जीवित सूक्ष्म जीव होता है। ऐल्कोहॉली किण्वन के प्रक्रम काल में यह जनन करता है और शीघ्रता से संख्या में बढ़ता है। यीस्ट कोषों में अनेक एन्जाइम्स (लैक्टेस, Lactase; ग्लाइकोजेनेस, Glycogenase; प्रोटीएस Protease; ऑक्सीरिडक्टेस, Oxyreductase; कार्बोक्सिलेस, Carboxylase आदि) होते हैं। इनमें से निम्नांकित ऐल्कोहॉली किण्वन में सक्रिय भाग लेते हैं :

(*i*) इनवर्टेस—यह इक्षु शर्करा को ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस में जल-अपघटित करता है।

$$\underset{\text{इक्षु शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{इनवर्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

(ii) **माल्टेस**—यस माल्टोस को ग्लूकोस मे जल-अपघटित करता है।

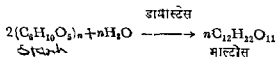
$$\underset{\text{माल्टोस}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{\text{माल्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{2C_6H_{12}O_6}$$

(iii) **जाइमेस**—यह ग्लूकोस का $C_2H_5OH + CO_2$ में रूपान्तरण करता है।

$$\underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{जाइमेस}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

(1) **स्टार्च-युक्त पदार्थों से एथेनॉल का निर्माण**—इस प्रक्रम मे तीन पद होते हैं

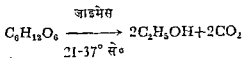
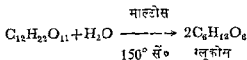
(i) **स्टार्च निष्कर्षण**—स्टार्च-युक्त पदार्थ जैसे जौ, चावल, आलू, मक्का आदि अधिक दाब व 140° सें० पर वाष्प के साथ गर्म किए जाते हैं। इससे स्टार्च-विलयन प्राप्त होता है। इस विलयन को मैश (Mash) कहते हैं।

(ii) **स्टार्च का माल्टोस-शर्करा मे जल-अपघटन**—उपरोक्त विधि से प्राप्त स्टार्च विलयन (मैश) का, जल-अपघटनीय एन्जाइस डायास्टेस की सक्रियता द्वारा, माल्टोस में रूपान्तरण किया जाता है। थोडी मात्रा मे डायास्टेस जौ मे होता है तथा जौ के अकुरण पर और अधिक उत्पन्न किया जा सकता है। डायास्टेस उत्पादन के लिए 10-13° सें० ताप पर जौ को कुछ दिनो के लिए अकुरित होने दिया जाता है। वृद्धि को रोकने के लिए जौ 60° सें० तक गर्म किया जाता है। शुष्क अंकुरित जौ का तकनीकी नाम माल्ट (Malt) है।

इस माल्ट को मैश मे मिलाते हैं व ताप 50-60° स० तक बढाया जाता है। लगभग आधा घण्टे मे स्टार्च, जल-अपघटनीय एन्जाइम डायास्टेस की सक्रियता द्वारा माल्टोस शर्करा मे रूपान्तरित हो जाता है।

$$\underset{\text{Starch}}{2(C_6H_{10}O_5)_n} + nH_2O \xrightarrow{\text{डायास्टेस}} \underset{\text{माल्टोस}}{nC_{12}H_{22}O_{11}}$$

(iii) **माल्टोस का ऐल्कोहॉल मे रूपान्तरण**—उपरोक्त विधि से प्राप्त माल्टोस विलयन में यीस्ट मिलाया जाता है। फलत:, माल्टेस एन्जाइम की सक्रियता द्वारा, माल्टोस ग्लूकोस मे रूपान्तरित हो जाता है और तब जाइमेस एन्जाइम (यह भी यीस्ट मे उपस्थित होता है) की सक्रियता द्वारा ग्लूकोस एथिल ऐल्कोहॉल व CO_2 मे रूपान्तरित हो जाता है।

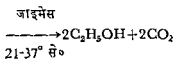
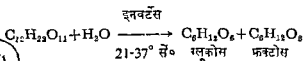
$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \xrightarrow[150° \text{ सें॰}]{\text{माल्टोस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{2C_6H_{12}O_6}$$

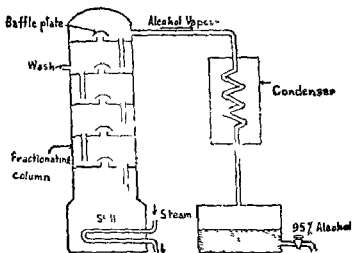
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[21\text{-}37° \text{ से॰}]{\text{जाइमेस}} 2C_2H_5OH+2CO_2$$

(2) एथेनॉल का मोलॅसेज (शीरा) द्वारा निर्माण—

यह शर्करा के क्रिस्टलीकरण के बाद प्राप्त अवशिष्ट द्रव होता है। इनमें 30% शर्करा व 32% प्रतीप शर्करा (ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस का मिश्रण) होती है। मोलॅसेज के विलयन को लगभग त्रिगुणित तनु किया जाता है। यीस्ट कोषो की वृद्धि मे विरोधी जीवाणुओ की वृद्धि रोकने के लिए थोडा सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाया जाता है। यीस्ट कोशो, जिन्हे मोलॅसेज मे उपस्थित हुई शर्करा व प्रतीप शर्करा के ऐल्कोहॉली किण्वन के लिए डाला जाता है, के तीव्र जनन के लिए $(NH_4)_2SO_4$ का पोषक विलयन मोलॅसेज के विलयन मे मिलाया जाता है। यीस्ट तथा शीरे के विलयन के बीच अभिक्रिया काष्ठ पात्रो में कराई जाती है। किण्वन प्रक्रम के समय ऊष्मा का उन्मोचन होता है व ताप 21—37° सें॰ के बीच रखा जाता है। यीस्ट मे उपस्थित एन्जाइम इनवर्टेस इक्षु शर्करा को प्रतीप शर्करा मे जल-अपघटित करता है तथा जाइमेस एन्जाइम (जो यीस्ट मे ही होता है) किण्वनीय शर्कराओं (ग्लूकोस तथा फ्रक्टोस) को एथेनॉल व CO_2 मे रूपान्तरित करता है।

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \xrightarrow[21\text{-}37° \text{ सें॰}]{\text{इनवर्टेस}} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{फ्रक्टोस}}{C_6H_{12}O_6}$$

(१९१)

$$\xrightarrow[21\text{-}37° \text{ से॰}]{\text{जाइमेस}} 2C_2H_5OH+2CO_2$$

आसवन—उपरोक्त दोनो प्रक्रमों म C_2H_5OH का तनु विलयन (7-8%) ही प्राप्त किया जा सकता है क्योंकि एथेनॉल की 15% से अधिक सान्द्रता होने पर यीस्ट कोश जीवित नहीं रह पाते हैं। अतः किण्वित द्रव जिसे **वाश** (Wash) कहते हैं, मे अधिक से अधिक 14-18% ऐल्कोहॉल होता है। सान्द्रता बढाने के लिए इसका विशेष प्रकार के अभिकल्पित प्रभाजी स्तम्भो द्वारा (देखो चित्र 13·3), प्रभाजी आसवन करते हैं। प्रभाजी स्तम्भ मे अनेक प्लेट युक्त मिश्र-डायाफ्राम होते हैं। प्लेट्स के बीच मे छिद्र होता है जो बाधिका-प्लेट्स द्वारा ढका होता है। द्रव को उच्च प्लेट से नीचे वाली प्लेट मे जाने देने के लिए प्रत्येक डायाफ्राम मे एक नलिका लगी होती

है स्तम्भ को तली भाप कुण्डलियों द्वारा गर्म की जाती है। जैसे ही वाश नीचे गिरता है, इसका बार बार वाष्पन व संघनन होता है। ऐसा होने से लगभग विशुद्ध

चित्र 13.3 प्रभाजी स्तम्भ

ऐल्कोहॉल की वाष्प ही शीर्ष तक पहुच पाती है एव जल व अन्य अशुद्धिया नीचे तली मे एकत्रित हो जाती है। ऐल्कोहाल की वाष्प शीर्ष से संघनित्र मे ले जायी जाती है। द्रवित द्रव लगभग 95% शुद्ध ऐल्कोहाल होता है। इसे परिशोधित स्पिरिट (Rectified spirit) भी कहते है। आधार मे उच्च क्वथनांक वाले ऐल्कोहॉल का मिश्रण जिसे फ्यूज़ेल तेल (Fusel Oil) कहते हैं, एकत्रित होता है।

परिशुद्ध (Absolute) एल्कोहाल (जल-शून्य ऐल्कोहॉल)—परिशोधित ऐल्कोहॉल मे 95 6% एथेनॉल व 4 4% जल होता है। यह एक स्थिर क्वाथी मिश्रण (Constant Boiling Mixture) होता है जिसका क्वथनांक 78 13° सें० होता है। अत प्रभाजी आसवन से इससे अधिक (95.6% से अधिक) शुद्धता वाला ऐल्कोहाल प्राप्त नही किया जा सकता।

इसलिए परिशुद्ध ऐल्कोहॉल अग्राकित दो प्रक्रमो मे से किसी भी एक प्रक्रम द्वारा प्राप्त किया जाता है —

(अ) अन्तिम जलांश का निर्जलीकारकों द्वारा अपनयन (Removal)—जब परिशोधित स्पिरिट (95 6% C_2H_5OH) की वाष्प अनबुझे चूने (Quick lime—CaO) पर प्रवाहित की जाती है, तो 0 3% जल-युक्त एथेनॉल प्राप्त होता है। सामान्य रूप से इसे ही परिशुद्ध ऐल्कोहॉल (99 7%) कहते है। अन्तिम जलांश को हटाने के लिए, इस ऐल्कोहॉल (99 7% शुद्ध) की वाष्प धात्विक मैग्नीशियम अथवा कैल्सियम पर प्रवाहित करते हैं।

(ब) अन्तिम जलाश का स्थिर क्वथन (Azeotropy) द्वारा अपनयन— उद्योग मे बडे पैमाने पर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, परिशोधित स्पिरिट का बेन्जीन के आधिक्य के साथ मिलाकर आसवन करके प्राप्त करते है।

वेन्ज़ीन (74·1%), ऐल्कोहॉल (18·5%) तथा जल (7·4%) एक स्थिर क्वाथी (Azeotropic) मिश्रण बनाते है। यह 65° सें० पर उबलता है। अत: जब मिश्रण को गर्म करते हैं, तो सब जल त्रिअंगी (Ternary) मिश्रण के रूप मे निकल जाता है।

अवशिष्ट बेन्जीन ऐल्कोहॉल के साथ द्विअंगी मिश्रण (बेन्जीन 67·6%, ऐल्कोहॉल 32·4%) बनाती है। यह 68·25° सें० पर उबलता है। अत, जब मिश्रण गर्म किया जाता है, तो सब द्विअंगी मिश्रण निकल जाता है और फिर अवशिष्ट द्रव को गर्म करने पर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल 78·5° सें० पर आसुत होने लगता है।

इस विधि में 100 लिटर 95% एथिल-ऐल्कोहॉल से लगभग 60 लिटर परिशुद्ध ऐल्कोहॉल प्राप्त होता है।

ऐल्कोहॉल मे, निर्जल $CuSO_4$ के कुछ क्रिस्टल डाल कर, जल की उपस्थिति मे श्वेत निर्जल *कॉपर सल्फेट नीला हो जाता है।*

नोट—कैल्सियम क्लोराइड परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने के प्रयोग मे नही आ सकता है, कारण कि यह ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया कर $CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$ बनाता है।

ऐल्कोहॉलो किण्वन उद्योग के उप-उत्पाद—ये निम्नांकित हैं :—

(1) **कार्बन डाइऑक्साइड**—किण्वन के *समय यह निकलती है।* इसे अधिक दाब पर लोहे के सिलिण्डरो मे एकत्रित कर लेते है। यह (*i*) प्रशीतन में (*ii*) वायु *मिश्रित जल* (aerated water) *में तथा* (*iii*) मेथेनॉल के संश्लेषणात्मक *निर्माण* मे काम आती है।

(2) **आर्गल या टार्टर** (Argol or Tartar)—यह भूरे निक्षेप (deposit) के रूप मे किण्वन हौज मे मिलता है। यह टार्टरिक अम्ल के निर्माण मे काम मे आता है।

(3) **ऐसेटऐल्डिहाइड**—अपरिष्कृत एथेनॉल के आसवन का यह प्रथम प्रभाज होता है। शुद्ध ऐसेटऐल्डिहाइड की पुनर्प्राप्ति के लिए यह प्रभाज काम मे लिया जाता है।

(4) **फ्यूज़ेल तेल**—आसवन का यह अंतिम प्रभाज होता है। इसमे मुख्य रूप

से ऐमिल ऐल्कोहॉल्स का मिश्रण होता है। इन्हें ऐमिल ऐसीटेट में रूपान्तरित किया जाता है। ऐमिल ऐसीटेट अत्यन्त उपयोगी औद्योगिक विलायक है।

(5) **भुक्तशेष वाश** (Spent Wash)—ऐल्कोहॉल निष्कासन के पश्चात् अवशेष को भुक्तशेष (बचा-खुचा) वाश कहते हैं। कच्चे माल में उपस्थित सभी प्रोटीन्स तथा वसा युक्त पदार्थ इसमें उपस्थित होते हैं। जानवरों के खाद्य पदार्थ के रूप में यह उपयोग आता है।

विकृतीकृत ऐल्कोहॉल (Denatured Alcohol) **अथवा मेथिलित स्पिरिट** (Methylated spirit) – यह केवल पीने के कार्यों के लिए अनुचित की हुई (विकृतीकृत), परिशोधित स्पिरिट होती है। इसे विकृत करने के लिए विषाक्त पदार्थ जैसे मेथेनॉल, पिरिडीन, पेट्रोलियम नैफ्था आदि मिला देते हैं। भारत में विकृतीकरण लगभग 5% रबड आसुत तथा 5% पिरिडीन क्षारकों को मिलाकर किया जाता है। मेथिलित स्पिरिट का उपयोग अधिकांश प्रलेपों (Paints) में, वार्निशों में तथा शल्य चिकित्सा (Surgery) में बाहरी अनुप्रयोग के लिए होता है। यह कर मुक्त होती है जब कि ऐल्कोहॉल (जो पेय के रूप में उपयोग में आता है) पर भारी कर लगता है।

पॉवर ऐल्कोहॉल—आजकल पेट्रोल, बेन्जीन, ईथर आदि के साथ मिलाकर ऐल्कोहॉल शक्ति उत्पादन के लिए प्रयुक्त होता है। इस प्रकार शक्ति उत्पादन में प्रयुक्त ऐल्कोहॉल का तकनीकी नाम **पॉवर ऐल्कोहॉल** है। हमारे देश में, पेट्रोलियम के काफी सीमित साधन होने के कारण, पावर-ऐल्कोहाल का उपयोग आवश्यक सिद्ध हुआ है।

एथिल ऐल्कोहॉल के गुण : भौतिक—एथिल ऐल्कोहॉल रंगहीन, ज्वलनशील (क्वथनांक 78·50° से०) द्रव है। इसकी गंध रुचिकर होती है व स्वाद में जलन सी होती है। जल में यह सभी अनुपातों में विलेय है। जल में घोलने पर ऊष्मा का उन्मोचन तथा आयतन का संकुचन होता है। यह अत्यन्त आर्द्रताग्राही (hygroscopic) है। थोड़ी मात्रा में पिये जाने पर यह एक अच्छा उद्दीपक (stimulant) है। अनेक कार्बनिक पदार्थों के लिए यह उत्तम विलायक है।

रासायनिक—पूर्वोक्त सभी रासायनिक क्रियाएँ यह दिखाता है। कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ आगे दी गई है।

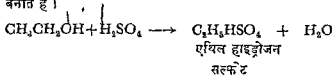
(1) **सांद्र H_2SO_4 की क्रिया**—एथेनाल पर सांद्र H_2SO_4 की क्रिया दो बातों पर निर्भर करती है—

(i) क्रिया के ताप पर

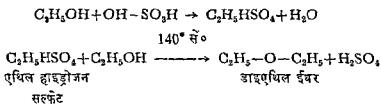
(ii) C_2H_5OH तथा H_2SO_4 के अनुपात पर

भिन्न-भिन्न तापो पर ऐल्कोहॉल व अम्ल के विभिन्न अनुपात के अनुसार चार मुख्य उत्पाद प्राप्त होते है।

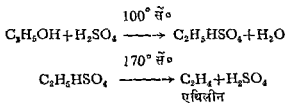
(अ) 100° सें० पर दोनो अणुभार के अनुपात मे क्रिया कर एथिल हाइड्रोजन सल्फेट बनाते हैं।

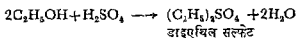
$$CH_3CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

(ब) यदि एथेनॉल अधिक हो तो लगभग 140° सें० पर डाइ-एथिल ईथर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया दो पदो मे होती है

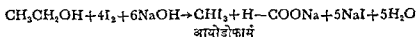
$$C_2H_5OH + OH-SO_3H \rightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

$$\underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{C_2H_5HSO_4} + C_2H_5OH \xrightarrow{140^\circ \text{ सें०}} \underset{\text{डाइएथिल ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5} + H_2SO_4$$

(स) यदि सान्द्र H_2SO_4 अधिक हो, तो दोनो के मिश्रण को 165-170° सें० पर अभिक्रिया से एथिलीन उत्पन्न होती है। अभिक्रिया दो पदो मे होती है।

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \xrightarrow{100^\circ \text{ सें०}} C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

$$C_2H_5HSO_4 \xrightarrow{170^\circ \text{ सें०}} \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4} + H_2SO_4$$

(द) 0° सें० और अधिक दाब पर दोनो की पारस्परिक क्रिया से डाइएथिल सल्फेट प्राप्त होता है।

$$2C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{डाइएथिल सल्फेट}}{(C_2H_5)_2SO_4} + 2H_2O$$

(2) हैलोफार्म अभिक्रिया—(अ) आयोडीन तथा क्षारीय विलयन की अभिक्रिया से एथेनाल आयोडोफार्म (अभिलाक्षणिक रग व गध युक्त) बनाता है। यह अभिक्रिया आयोडोफार्म परीक्षण भी कही जाती है।

$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow \underset{\text{आयोडोफार्म}}{CHI_3} + H-COONa + 5NaI + 5H_2O$$

(ब) इसी प्रकार Cl_2 और क्षार विलयन या विरजक चूर्ण से क्रिया कर यह क्लोरोफॉर्म बनाता है।

उपयोग—(*i*) विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहाली पेय तथा शराब के रूप मे प्रयुक्त होता है।

(*ii*) औषधीय टिन्कचर्स बनाने के काम मे आता है।

(*iii*) क्लोरोफार्म, ईथर, आयोडोफार्म आदि के निर्माण के काम मे आता हैं।

(*iv*) रग, वार्निश, पालिश, मुगधिया, फलो के इत्र, पारदर्शी साबुन आदि बनाने के काम मे आता है।

(*v*) प्रयोगशाला मे विलायक के रूप मे काम आता है।

(*vi*) पावर ऐल्कोहाल के रूप मे ईंधन के काम मे भी आता है।

(*vii*) मरे हुए जीवो को सुरक्षित रखने के काम मे आता है।

परीक्षण—(1) **आयोडोफॉर्म परीक्षण**—थोडी मात्रा मे तनु जलीय ऐल्कोहाली विलयन को NaOH से क्षारीय किया जाता है। आयोडीन का KI मे विलयन, तब तक इसमे बूद-बूद करके डालते हैं जब तक कि दीर्घ स्थायी हल्का पीला रग विलयन मे न आ जाए। इस मिश्रण को जल-ऊष्मक पर 60° से० पर गर्म करते हैं। पीले रग के आयोडोफार्म के क्रिस्टल्स पृथक हो जाते हैं जो अपनी अभिलाक्षणिक गध से पहचाने जाते है।

(2) ऐथेनॉल की $K_2Cr_2O_7$ व तनु H_2SO_4 के साथ परीक्षण नलिका मे गर्म करो। CH_3CHO की अभिलाक्षणिक गध प्राप्त होती है।

(3) कुछ बूदे सान्द्र H_2SO_4 तथा ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल के साथ ऐथेनाल गर्म किये जाने पर यह फलो की सी रुचिकर गध देता है। यह गध एथिल ऐसीटेट (एस्टर) की होती है।

मेथेनॉल और एथेनॉल का अन्तर्परिवर्तन—

(अ) **एथेनॉल से मेथेनॉल मे परिवर्तन**—यह निम्न किसी भी विधि से किया जा सकता है :—

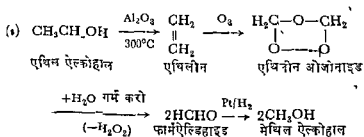
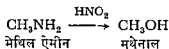
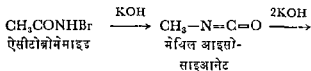
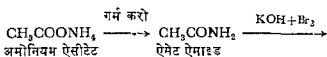
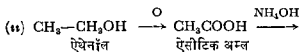
(*i*) $$\underset{\text{एथिल ऐल्कोहाल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[300°C]{Al_2O_3} \underset{\text{एथिलीन}}{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}} \xrightarrow{O_3} \underset{\text{एथिलीन ओजोनाइड}}{\begin{matrix} H_2C-O-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O\text{———}O \end{matrix}}$$

$$\xrightarrow[(-H_2O_2)]{+H_2O \text{ गर्म करो}} \underset{\text{फार्मऐल्डिहाइड}}{2HCHO} \xrightarrow{Pt/H_2} \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहाल}}{2CH_3OH}$$

(ii) $CH_3-CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3COOH \xrightarrow{NH_4OH}$
ऐथेनॉल ऐसीटिक अम्ल

$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{गर्म करो}} CH_3CONH_2 \xrightarrow{KOH+Br_2}$
अमोनियम ऐसीटेट ऐमैट ऐमाइड

$CH_3CONHBr \xrightarrow{KOH} CH_3-N=C=O \xrightarrow{2KOH}$
ऐसीटोब्रोमेमाइड मेथिल आइसो-साइआनेट

$CH_3NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3OH$
मेथिल ऐमीन मथेनाल

(ब) मेथेनॉल से एथेनॉल में परिवर्तन—यह परिवर्तन निम्न किसी भी विधि द्वारा किया जा सकता है —

(i)

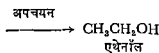
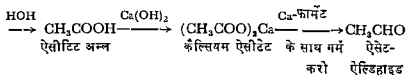
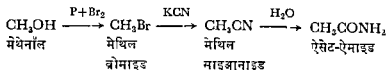
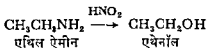
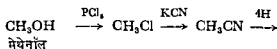
$CH_3OH \xrightarrow{P+Br_2} CH_3Br \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow{H_2O} CH_3CONH_2$
मेथेनॉल मेथिल ब्रोमाइड मेथिल साइआनाइड ऐसेट-ऐमाइड

$\xrightarrow{HOH} CH_3COOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\text{Ca-फार्मेट के साथ गर्म करो}} CH_3CHO$
ऐसीटिट अम्ल कैल्सियम ऐसीटेट ऐसेट-ऐल्डिहाइड

$\xrightarrow{\text{अपचयन}} CH_3CH_2OH$
एथेनॉल

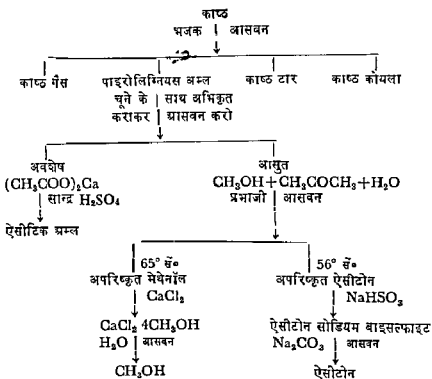
(ii)

$CH_3OH \xrightarrow{PCl_5} CH_3Cl \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow{4H}$
मेथेनॉल

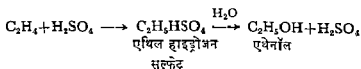
$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2OH$
एथिल ऐमीन एथेनॉल

पुनरावर्त्तन

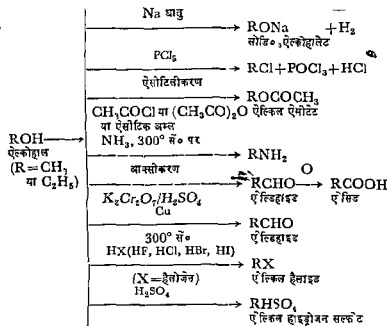
मेथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण—

(1) यह जल गैस से सश्लेषण द्वारा निर्मित किया जाता है।

(2) काष्ठ के भजक आसवन (वायु-सम्पर्क रहित आसवन) द्वारा भी इसका निर्माण होता है। काष्ठ के भजक आसवन विधि को प्रक्रम चित्र मे नीचे दर्शाया गया है।

एथिल ऐल्कोहॉल का निर्माण—

(1) यह एथिलीन का सान्द्र H_2SO_4 मे अवशोषण करके एव इस प्रकार निर्मित उत्पाद को, जल के साथ उबालकर, अपघटित करके बनाया जाता है।

$$C_2H_4+H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{C_2H_5HSO_4} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{एथेनॉल}}{C_2H_5OH}+H_2SO_4$$

(2) यह (अ) मौलेसेज़ (शीरा) और (ब) स्टार्च, के किण्वन से बनाया जाता है।

ऐल्कोहॉलो के रासायनिक गुण

प्रश्न

1 (अ) ऐल्केनॉल कैसे वर्गीकृत किए जाते हैं ? प्रत्येक वर्ग से एक उदाहरण दीजिए।

(ब) निम्न यौगिको को उनके क्वथनाक के बढते हुए क्रम मे लिखिये .

CH_3CH_2OH, C_6H_6, CH_3OCH_3

(स) तीन बोतलो, जिनमे लेबल नहीं है, मे डाइएथिल ईथर, मेथेनॉल और एथेनॉल हैं। प्रत्येक को कैसे पहचानोगे ?

(द) प्राथमिक ऐल्कोहॉल व द्वितीयक ऐल्कोहॉल मे कैसे अन्तर करोगे ?

(राज० टी०डी०सी० प्रथम वर्ष, 1976)

2. *किण्वन क्या है ? इस विधि से परिशुद्ध एथेनॉल बनाने की औद्योगिक* विधि का वर्णन करो। एथेनॉल और मेथेनॉल मे कैसे विभेद करोगे ?

3. निम्न पर टिप्पणी लिखो:—

(i) किण्वन (ii) परिशुद्ध ऐल्कोहॉल

(iii) विकृतीकृत ऐल्कोहॉल (iv) पॉवर ऐल्कोहॉल।

4 (अ) मेथेनॉल का (i) पाइरोलिग्नियम अम्ल तथा (ii) कार्बन मोनो-ऑक्साइड से बडी मात्रा मे उत्पादन किस प्रकार किया जाता है ?

(ब) मेथेनॉल को एथेनॉल मे कैसे परिवर्तित करोगे ?

5 (i) एन्ज़ाइम क्या है ?

(ii) शोरे से एथेनॉल बनाने मे कौन-कौन मे एन्ज़ाइम प्रयुक्त होते हैं ?

(iii) एन्ज़ाइम की क्रिया से अकार्बनिक उत्प्रेरक की क्रिया की तुलना कीजिए।

6 (अ) बताओ कि क्यो —

(i) किसी ऐल्कोहॉल का क्वथनांक सगत ऐल्केन के क्वथनांक से अधिक होता है।

(ii) एथेनॉल जल मे विलेय है जबकि ईथर अविलेय है।

(iii) ईथर का क्वथनांक सगत ऐल्कोहॉल के क्वथनांक से कम होता है।

(iv) कक्ष ताप पर मेथेनाल द्रव है जबकि एथेन गैस है।

(ब) आप 'स्थिरक्वाथी' शब्द मे क्या समझते हैं ? 95% ऐल्कोहॉल से परिशुद्ध ऐल्कोहाल कैसे प्राप्त करोगे ?

7 (अ) हाइड्रोजन वन्ध क्या है ? निम्नलिखित मे कौन से यौगिक उसी प्रकार के दूसरे अणु से हाइड्रोजन वन्ध बनाते हैं

$$CH_3OH, CH_3NH_2, CH_4$$

(ब) ऐसा क्यो होता है, समझाइए ?

(i) यद्यपि एथेनॉल का अणुभार क्लोरोएथेन से कम है फिर भी इसका क्वथनांक अधिक है।

(ii) डाइमेथिल ईथर सामान्य ताप पर गैस है जबकि एथेनाल द्रव है।

(iii) जल जलते हुए ऐल्कोहाल को बुझा देता है, परन्तु जलती हुई गैसोलीन को नही।

8 एथिल ऐल्कोहॉल अथवा सल्फ्यूरिक अम्ल की परस्पर क्रिया से कौन-कौन से विभिन्न यौगिक वनते हैं ? किसी एक ऐसे यौगिक की विशुद्ध अवस्था मे बनाने की विधि का वर्णन करो।

9 एथिल ऐल्कोहॉल अथवा मेथिल ऐल्कोहॉल के व्यापारिक निर्माण का

वर्णन करो। दोनो मे से किसी मे भी, हाइड्रॉक्सिल समूह की उपस्थिति दिखाने के लिए कौन सी क्रिया करोगे ?

10 निम्नलिखित के मध्य कैसे विभेद करोगे —

(क) ऐसीटोन, एथेनॉल और डाइमेथिल ईथर।

(ख) प्राथमिक व द्वितीयक ऐल्कोहॉल।

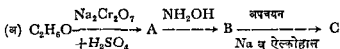
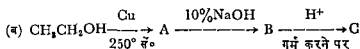
(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)

11 ऐल्कोहॉल को शकरा से शुद्ध अवस्था मे प्राप्त करने की विधि का सक्षेप मे वर्णन कीजिए। (राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)

12. निम्नलिखित अभिक्रियाओ मे उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए —

(अ) $C_2H_6O \xrightarrow[+H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} A \xrightarrow{NH_2OH} B \xrightarrow[\text{Na व ऐल्कोहाल}]{\text{अपचयन}} C$

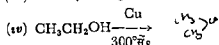
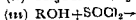
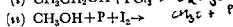
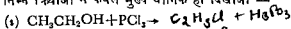
(राज० प्रथम वर्ष, टी०डी०सी० 1971)

(ब) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[250° \text{ सें०}]{Cu} A \xrightarrow{10\% NaOH} B \xrightarrow[\text{गर्म करने पर}]{H^+} C$

13 निम्न क्रियाओ मे केवल मुख्य यौगिक ही दिखाओ —

(i) $CH_3CH_2OH + PCl_3 \rightarrow$

(ii) $CH_3OH + P + I_2 \rightarrow$

(iii) $ROH + SOCl_2 \rightarrow$

(iv) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[300° \text{सें०}]{Cu}$

14 निम्न वाक्यों मे रिक्त स्थान की पूर्ति कीजिए —

(i) ऐल्किल हैलाइड्स और जलीय क्षार की अभिक्रिया मे बनते हैं।

(ii) कीटोन्स के $LiAlH_4$ द्वारा अपचयन से ऐल्कोहॉल बनता है।

(iii) जल और ऐल्कोहॉल के अणु मे प्रबल बन्धन होने के कारण वे अपने सामान अणुभार वाले यौगिकों से अधिक ताप पर क्वथनांकित होते हैं।

(iv) ऐल्कॉक्साइड आयन (RO^-), ऐल्कोहाल (ROH) की अपेक्षा प्रबल होता है।

(v) प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स के अपचयन से... . ... बनते हैं।

(vi) ऐल्कोहॉल में एक ... .. हाइड्रोजन परमाणु होता है जिसे सोडियम से विस्थापित किया जा सकता है।

[उत्तर—(i) ऐल्कोहॉल, (ii) द्वितीयक, (iii) हाइड्रोजन, (iv) न्यूक्लिओफिल, (v) ऐल्डिहाइड, (vi) सक्रिय]।

15. एथेनॉल के बनाने की औद्योगिक विधि लिखिए।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

16. शीरे से परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिए। पावर ऐल्कोहॉल क्या है और इसको परिशोधित स्पिरिट (Rectified Spirit) में किस प्रकार प्राप्त किया जा सकता है?
(राज० पी०एम०टी०, 1972)

17. मेथेनॉल बनाने की औद्योगिक विधि लिखिए।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

18. जल गैस से मेथिल ऐल्कोहॉल औद्योगिक मात्रा में किस प्रकार से बनाते हैं? (i) परिशुद्ध ऐल्कोहॉल, (ii) परिशोधित स्पिरिट तथा (iii) मेथिलित स्पिरिट क्या हैं? (यू०पी० इन्टर, 1974)

19. आणविक सूत्र $C_4H_{10}O$ के कितने विभिन्न समावयवी ऐल्कोहॉल सम्भव हैं? उनके नाम लिखिए। उनमें आप किस प्रकार विभेद करेंगे?
(राज० पी०एम०टी०, 1973)

20. एथिल ऐल्कोहॉल का औद्योगिक निर्माण शीरे से किस प्रकार किया जाता है? एथिल ऐल्कोहॉल से निम्नलिखित यौगिक किस प्रकार बनाए जा सकते हैं?

(क) मेथिल ऐल्कोहॉल (ख) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (ग) एथिल ऐमीन
(घ) डाइएथिल ईथर (यू०पी० इन्टर, 1973)

21. शीरे से परिशुद्ध ऐल्कोहॉल बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिए। एथेनॉल से निम्न किस प्रकार बनायेंगे:—

(i) आयोडोफार्म (ii) एथेनैल (iii) ऐसेट-ऐनिलाइड
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

22. (अ) पाइरोलिग्नियस ऐसिड से CH_3OH बनाने की औद्योगिक विधि का वर्णन कीजिये।

(ब) मेथिल ऐल्कोहॉल निम्न से किस प्रकार क्रिया करेगा —

(i) PCl_5 (ii) Na (iii) $MgCl_2$ (iv) सान्द्र H_2SO_4

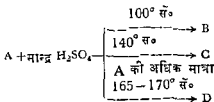
(स) कारण सहित स्पष्ट कीजिये —

(i) एथिल ऐल्कोहॉल जल में विलेय है जबकि समान अणु सूत्र वाला डाइमेथिल ईथर नहीं है।

(ii) एथेनॉल फिनोल से कम अम्लीय है।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

23 (अ) A का आणविक सूत्र C_2H_6O है। यह सान्द्र H_2SO_4 के साथ भिन्न भिन्न ताप पर क्रिया करके भिन्न-भिन्न उत्पादक B C तथा D देता है जो निम्न प्रकार दर्शाए गए हैं —

A + सान्द्र H_2SO_4 —
- 100° सें० ⟶ B
- 140° स० ⟶ C
- A की अधिक मात्रा 165 – 170° सें० ⟶ D

(i) यौगिक A B तथा D के नाम लिखिए।

(ii) C द्वारा दिए सब सम्भावित समावयवियों के नाम तथा संरचना दीजिए।

(संकेत—D एक असंतृप्त हाइड्रोकार्बन है।) C_2H_5OH

(ब) एक कार्बनिक यौगिक सोडियम धातु से क्रिया करके हाइड्रोजन देता है, यह आयोडोफार्म परीक्षण भी देता है तथा अम्लीय डाइक्रोमेट से ऑक्सीकृत होकर C_2H_4O अणु सूत्र का, ऐल्डिहाइड बनाता है। यौगिक का नाम लिखिए तथा इन अभिक्रियाओं की समीकरण दीजिए। (राज० पी०एम०टी०, 1975)

(स) एथेनॉल फिनोल से कम अम्लीय है। क्यों ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976, 1977)

24. (अ) रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए :

(i) एथेनाल की उपस्थिति में ऐसीटिक अम्ल से क्रिया कर बनाता है, तथा इस अभिक्रिया में एथेनाल एक इलेक्ट्रोफाइल/न्यूक्लियोफाइल का कार्य करता है।

(ii) विलियमसन संश्लेषण को बनाने में प्रयुक्त किया जाता है तथा इसमें की क्रिया से की जाती है।

(iii) एथेनाल की क्रिया ठंडे सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल से कराने पर बनता है तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के आधिक्य के साथ 170° पर बनता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1977)

[उत्तर (i) खनिज अम्ल, एथिल ऐसीटेट, न्यूक्लियोफाइल
(ii) ईथरर्स, ऐल्किल हैलाइड, सोडियम ऐल्काक्साइड
(iii) एथिल हाइड्रोजन सल्फेट, एथीन]

(ब) यदि 100% लब्धि मानी जावे तो मानक दाब और ताप पर 10 लिटर एथिलीन प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम एथेनाल का निर्जलीकरण करना होगा ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1977)

(उत्तर—2 05 ग्राम)

25 (अ) आप 'स्थिर क्वाथी' से क्या समझते हैं ?
रेक्टिफाइड स्पिरिट 95% ऐल्कोहाल तथा 5% जल होता है। 150 ग्राम रेक्टिफाइड स्पिरिट को 74 ग्राम बेन्ज़ीन से आसवन करने से कितने ग्राम परिशुद्ध ऐल्कोहाल प्राप्त होगा ?

(राज० प्रथम वष टी०डी०सी०, 1978) (उत्तर – 124 ग्राम)

(ब) क्या होता है जब कि :—
(i) एथेनाल की आयोडो एथेन से सोडियम की उपस्थिति मे क्रिया होती है,
(ii) मेथेनाल की निर्जलीय आक्सेलिक अम्ल से क्रिया होती है,
(iii) एथेनाल को मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया होती है।

(राज० प्रथम वष टी०डी०सी०, 1978)

26 (अ) एथिल एल्कोहाल तथा फिनोल के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) मेथिल ऐल्कोहाल से एथिल ऐल्कोहाल किस प्रकार प्राप्त करोगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) किण्वन पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(द) आप कैसे परिवर्तित करोगे —
(i) 1-मेथेनाल से 2-प्रोपेनाल
(ii) एथेनाल से 1-ब्यूटेनाल

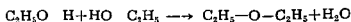
27. मेथेनाल बनाने की व्यापारिक विधियां क्या हैं ? (i) इसे एथेनाल एव (ii) ऐसीटऐल्डिहाइड से कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

14

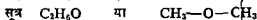
ईथर्स
(Ethers)

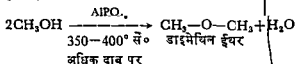
एल्कोहाल के दो अणुओ मे से एक अणु जल का विलोपन होने से ईथरस प्राप्त होते है।

$$C_2H_5O \quad H + HO \quad C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

क्योंकि ऐनहाइडाइडस निर्माण प्रकरण की भांति ही ईथरस भी ऐल्कोहाल्स मे से जल निष्कासन होने पर प्राप्त होते हैं, इसीलिए इन्हे **ऐल्कोहॉल्स के ऐनहाइड्राइडस** कहते हैं। इनका सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+2}O$ है। ये R—O—R' सामान्य सूत्र से भी निरूपित किए जाते हैं। जब R और R समान हो तो इन्हे साधारण ईथर कहते हैं जैसे डाइएथिल ईथर, *$C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$*। लेकिन यदि R व R भिन्न हो तो मिश्र ईथर्स प्राप्त होते हैं, जैसे एथिल मेथिल ईथर, $C_2H_5{-}O{-}CH_3$।

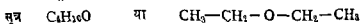
ईथर्स ऐल्कोहाल्स के समावयवी होते हैं। उदाहरणार्थ डाइमेथिल ईथर $CH_3{-}O{-}CH_3$, एथिल ऐल्कोहाल, $CH_3{-}CH_2OH$ के समावयवी है, तथा इसी प्रकार डाइएथिल ईथर, $C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$ और *n*-ब्यूटिल ऐल्कोहाल $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$ समावयवी हैं।

डाइमेथिल ईथर (Dimethyl Ether)

सूत्र C_2H_6O या $CH_3{-}O{-}CH_3$

व्यापारिक पैमाने पर यह मेथेनाल की वाष्प को, 25 वायुमडल दाब और 350—400° सें० पर, उत्प्रेरक के रूप मे ऐलुमिनियम फास्फेट पर प्रवाहित करने पर प्राप्त होता है।

$$2CH_3OH \xrightarrow[\text{350—400° सें० अधिक दाब पर}]{AlPO_4} \underset{\text{डाइमेथिल ईथर}}{CH_3{-}O{-}CH_3} + H_2O$$

गुण—डाइमेथिल ईथर एक गैस है, इसका क्वथनांक —23 6° सें० है। यह प्रशीतक के रूप मे उपयोग मे आती है। रासायनिक व्यवहार मे यह डाइएथिल ईथर के समान है।

डाइएथिल ईथर, सल्फ्यूरिक ईथर (Diethyl Ether Sulphuric Ether)

सूत्र $C_4H_{10}O$ या $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

डाइएथिल ईथर को ही सामान्य रूप से ईथर या सल्फ्यूरिक ईथर कहते हैं।

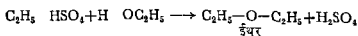
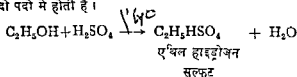
बनाने की विधियाँ—यह निम्नांकित विधियो मे बनाया जाता है —

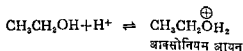
(1) **गर्म व सान्द्र H_2SO_4 अथवा ग्लेशल H_3PO_4 द्वारा एथेनॉल के निजलीकरण से**—जब एथिल ऐल्कोहाल की पर्याप्त अधिक मात्रा और सान्द्र H_2SO_4 अथवा ग्लेशल फास्फोरिक अम्ल को 140° सें० पर गर्म किया जाता है तो ईथर प्राप्त होता है। यह अभिक्रिया दो अणु ऐल्कोहाल म से एक अणु का विलोपन होने के साथ दो पदो मे होती है।

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

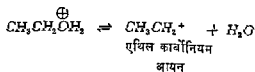
एथिल हाइड्रोजन सल्फट

$$C_2H_5\ \ HSO_4 + H\ \ OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2SO_4$$

ईथर

क्रियाविधि—इस क्रिया मे अम्ल से प्राप्त प्रोटान (H^+) पहले इलक्ट्रान प्रचुर O से क्रिया करता है और आक्सोनियम (Oxonium) आयन बनाता है।

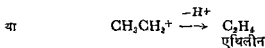
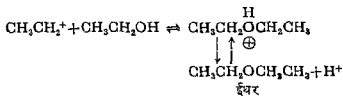
$$CH_3CH_2OH + H^+ \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2$$

आक्सोनियम आयन

यह आक्सोनियम आयन गर्म करने पर अपघटित होकर कार्बोनियम आयन ($CH_2CH_3^+$) देता है।

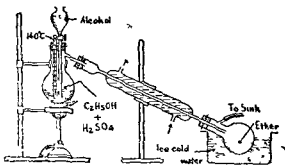
$$CH_3CH_2\overset{\oplus}{O}H_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2^+ + H_2O$$

एथिल कार्बोनियम आयन

कार्बोनियम आयन या तो इलेक्ट्रान प्रचुर एथेनाल से क्रिया कर ईथर बनाता है और प्रोटान मुक्त करता है या यह प्रोटान का निर्मुक्त कर एथिलीन बनाता है।

$$CH_3CH_2^+ + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}CH_2CH_3 \longrightarrow \underset{\text{ईथर}}{CH_3CH_2OCH_2CH_3} + H^+$$

या
$$CH_3CH_2^+ \xrightarrow{-H^+} \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4}$$

यहाँ एथिलीन एक उपजात के रूप मे प्राप्त होती है।

यदि H_2SO_4 के स्थान पर H_3PO_4 का उपयोग करते है, तो कोई अन्य पार्श्व क्रियाएँ (side reactions) नही होती है। अत ईथर बनने का प्रक्रम अखड रूप से चलता है और प्राप्ति भी अच्छी होती है।

प्रयोगशाला विधि—परिशुद्ध एथिल ऐल्कोहाल को एक आसवन फ्लास्क मे लेते है। यह टोंटीदार कीप, ताप देखने के लिए तापमापी और मघनित्र से सम्बन्धित निकास नली से युक्त होता है। मघनित्र का एक दूसरा सिरा ग्राही पात्र से सम्बन्धित होता है। ग्राही पात्र की पार्श्व नली से एक रबड की नली सलगित होती है। इसका कार्य अद्रवित ईथर वाष्प को सिंक मे ले जाना होता है एव यह व्यवस्था ईथर वाष्प को आग पकडने से भी रोकती है। तापमापी का बल्ब व टोंटीदार कीप का निम्न भाग ऐल्कोहाल मे डूबा रहता है (देखो चित्र 14·1)। सान्द्र H_2SO_4 शनै शनै डाला

चित्र 14 1. ईथर बनाने की विधि

जाता है। अभिक्रिया मे ऊष्मा का क्षेपण (exothermic) होता है, अत फ्लास्क को हिम-शीतित जल मे डुबाकर शीतल किया जाता है। सम्बधनो को वायुरोधी रखने के लिए विशेष सावधानी बरती जाती है, क्योंकि ईथर वाष्प अत्यन्त प्रज्वलनशील (highly inflammable) होती है। तदनन्तर फ्लास्क को बालू ऊष्मक पर गर्म करके ताप 140—145° सें० के बीच रखा जाता है। ज्यो-ज्यो ईथर आसवित होता जाता

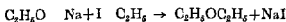
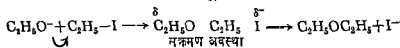
है, ऐल्कोहाल की ताजा मात्रा फ्लास्क मे डालते जाते हैं। जल, SO_2 व एथेनाल की अशुद्धियो से युक्त आसुत को कुछ काल के लिए, अनबुझे चूने पर रखते हैं और इसका, 34 5° सें० पर क्वथन करने वाले शुद्ध ईथर की प्राप्ति के लिए, पुन आसवन करते हैं। अभिक्रियाएँ पूर्वोक्त विधि से ही होती हैं।

(2) **विलियमसन के सश्लेषण द्वारा** (By Williamson's Synthesis)—जब Na या K एथाक्साइड (अर्थात् Na या K ऐल्कोहालेट) और एथिल आयोडाइड या ब्रोमाइड साथ साथ गर्म किये जाते हैं तो ईथर प्राप्त होता है।

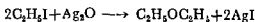
$$C_2H_5O \quad Na + I \quad C_2H_5 \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$$

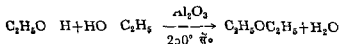
अभिक्रिया की क्रियाविधि इस प्रकार है,—

$$C_2H_5O^- + C_2H_5-I \longrightarrow \overset{\delta}{C_2H_5O} \quad C_2H_5 \quad \overset{\delta^-}{I} \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + I^-$$

संक्रमण अवस्था

यह S_N2 क्रियाविधि का एक सामान्य उदाहरण है।

(3) **एथिल आयोडाइड या ब्रोमाइड को रजत ऑक्साइड के साथ गर्म करने से**—

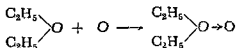
$$2C_2H_5I + Ag_2O \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + 2AgI$$

(4) **एथेनॉल के उत्प्रेरक निर्जलीकरण से**—जब एथेनाल (C_2H_5OH) की वाष्प अधिक दाब और 250° सें० पर उत्प्रेरक जैसे Al_2O_3 (ऐलुमिना), ThO_2 (थोरिया) आदि उत्प्रेरकों पर प्रवाहित की जाती है तो ईथर बनता है।

$$C_2H_5O \quad H + HO \quad C_2H_5 \xrightarrow[250^\circ \text{ सें०}]{Al_2O_3} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

गुण भौतिक—ईथर रगहीन, अत्यन्त वाष्पशील और ज्वलनशील द्रव है। इसकी गध कैरेक्टेरिस्टिक होती है तथा स्वाद मे जलन सी महसूस होती है। इसका क्वथनाक 34 5° सें० है। जल मे अल्प-विलेय है। इसके अत्यन्त प्रज्वलनशील स्वभाव के कारण इसे विशेष सावधानी से उपयोग मे लाना चाहिए। इसकी अत्यन्त वाष्पशीलता के कारण यह तीव्र शीतलन (intense cooling) उत्पन्न करता है। इसका यह गुण, प्रशीतन-कार्यों के उपयोग मे आता है। यह उत्तम कार्बनिक विलायक है एव स्थानीय निश्चेतक के रूप में प्रयुक्त होता है।

रासायनिक—ईथर से दो एथिल मूलक एक ऑक्सीजन परमाणु से शृखलित होते हैं। इसे ईथरीय ऑक्सीजन (C—O—C) कहते हैं। यह अक्रिय गुण वाली (स्थायी) होती है। ईथर के रासायनिक व्यवहार तीन सवर्गों (categories) मे आते हैं।

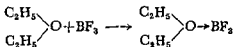
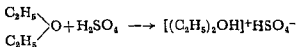
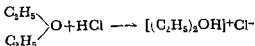
(1) योगात्मक अभिक्रियाए (Addition Reactions)—

(*i*) **ओज़ोन अथवा वायु की उपस्थिति मे परॉक्साइड्स का निर्माण**—ओज़ोन अथवा वायु के सम्पर्क मे कुछ काल के लिए रखे जाने पर ईथर परॉक्साइड बनाता है। सूर्य के प्रकाश मे परॉक्साइड बनाने की गति बढ जाती है। इसका परॉक्साइड अत्यन्त विस्फोटक होता है। यही कारण है कि पुराना ईथर, जो कुछ समय के लिए वायु के सम्पर्क मे रखा जा चुका हो, आसवन करने पर विस्फोट करता है।

$$(C_2H_5)_2O + O \longrightarrow (C_2H_5)_2O \rightarrow O$$

(*ii*) **सान्द्र व शीत खनिज अम्लो तथा इलेक्ट्रॉन क्षुद्र अणुओं से क्रिया**—ईथर सान्द्र व शीत खनिज अम्लो से क्रिया कर स्थिर ऑक्सोनियम लवण (Oxonium salts) बनाता है। इलेक्ट्रॉन-क्षुद्र अणु ईथर से क्रिया कर योगात्मक उत्पाद बनाते हैं। जैसे BF_3 डाइएथिल ईथर से अभिक्रिया कर बोरॉन ट्राइफ्लोराइड ईथरेट बनाता है।

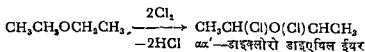
$$(C_2H_5)_2O + HCl \longrightarrow [(C_2H_5)_2OH]^+Cl^-$$

$$(C_2H_5)_2O + H_2SO_4 \longrightarrow [(C_2H_5)_2OH]^+HSO_4^-$$

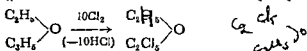
$$(C_2H_5)_2O + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$$

बोरॉन ट्राइफ्लोराइड ईथरेट

(2) प्रतिस्थापनिक (Substitution) अभिक्रियाएँ—

(*i*) **हैलोजेनीकरण**—अन्धेरे मे ईथर, क्लोरीन से अभिकृत होने पर αα डाइक्लोरो डाइएथिल ईथर बनाता है :

$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{2Cl_2} CH_3CH(Cl)O(Cl)CHCH_3$$

αα′—डाइक्लोरो डाइएथिल ईथर

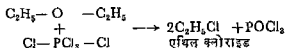
लेकिन सूर्य के प्रकाश मे परक्लोरो डाइएथिल ईथर प्राप्त होता है।

$$(C_2H_5)_2O \xrightarrow[(-10HCl)]{10Cl_2} (C_2Cl_5)_2O$$

परक्लोरो डाइएथिल ईथर

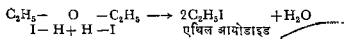
ब्रोमीन का प्रभाव मन्द होता है। यह भी इसी प्रकार ईथर के ब्रामो-व्युत्पन्न बनाती है।

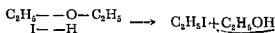
(3) ईथरीय शृंखला (C—O—C) विच्छेद वाली अभिक्रियाएँ—

(i) गर्म PCl_5 की क्रिया से एथिल क्लोराइड का निर्माण—जब ईथर PCl_5 के साथ गर्म किया जाता है तो (C—O—C) बन्ध के विच्छेदन से एथिल क्लोराइड बनता है।

$$\begin{matrix} C_2H_5-O & -C_2H_5 \\ + & \\ Cl-PCl_3 & -Cl \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{एथिल क्लोराइड}}{2C_2H_5Cl} + POCl_3$$

ठंडे PCl_5 से ईथर की अभिक्रिया नहीं होती है।

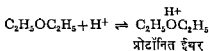
(ii) गर्म HI की अभिक्रिया से एथिल आयोडाइड का निर्माण—जब ईथर HI के आधिक्य में गर्म किया जाता है, तो एथिल आयोडाइड व जल प्राप्त होता है।

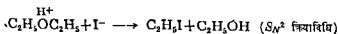
$$\begin{matrix} C_2H_5- & O & -C_2H_5 \\ I- & H+H & -I \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{एथिल आयोडाइड}}{2C_2H_5I} + H_2O$$

लेकिन शीत HI ईथर से अभिक्रिया कर एथिल आयोडाइड और एथेनॉल बनाता है।

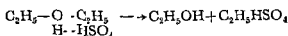
$$\begin{matrix} C_2H_5- & -O-C_2H_5 \\ I- & -H \end{matrix} \longrightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH$$

हाइड्रोक्लोरिक और हाइड्रोब्रोमिक अम्ल भी ईथर को विदलित करते है, और उनकी प्रतिक्रिया क्षमता (reactivity) का क्रम इस प्रकार है —

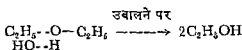
$$HCl < HBr < HI$$

क्रियाविधि — इस अभिक्रिया मे सर्वप्रथम ईथर प्रोटॉन से क्रिया कर प्रोटॉनित ईथर (Protonated ether) बनाता है।

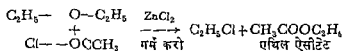
$$C_2H_5OC_2H_5 + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{प्रोटॉनित ईथर}}{C_2H_5\overset{H+}{O}C_2H_5}$$

इसके बाद हैलाइड आयन का आक्रमण S_N2 क्रियाविधि द्वारा होता है।

$$C_2H_5\overset{H+}{O}C_2H_5 + I^- \longrightarrow C_2H_5I + C_2H_5OH \quad (S_N2 \text{ क्रियाविधि})$$

(*iii*) **गर्म व सान्द्र H_2SO_4 की अभिक्रिया से एथेनॉल का निर्माण**—सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म किये जाने पर ईथर में C—O—C बन्ध विच्छेदित हो जाता है एवं एथेनॉल व एथिल हाइड्रोजन सल्फेट प्राप्त होते हैं।

$$\underset{\text{H--HSO}_4}{C_2H_5-O-C_2H_5} \longrightarrow C_2H_5OH + C_2H_5HSO_4$$

(*iv*) **गर्म जल की अभिक्रिया से एथेनॉल का निर्माण**—जब ईथर जल के साथ उबाला जाता है तो इसका C—O—C बन्ध विच्छेदित हो जाता है व एथेनॉल प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{HO--H}}{C_2H_5-O-C_2H_5} \xrightarrow{\text{उबालने पर}} 2C_2H_5OH$$

ईथर का जल-अपघटन अम्लों की उपस्थित से उत्प्रेरित होता है।

(*v*) **ऐसीटिल क्लोराइड की क्रिया से एथिल क्लोराइड व एथिल ऐसीटेट का निर्माण**—$ZnCl_2$ की उपस्थिति में यदि ईथर CH_3COCl के साथ गर्म किया जाय, तो एथिल क्लोराइड व एथिल ऐसीटेट प्राप्त होता है।

$$\begin{matrix} C_2H_5- & O-C_2H_5 \\ & + \\ Cl- & -OCCH_3 \end{matrix} \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{ZnCl_2} C_2H_5Cl + \underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5}$$

उपयोग—ईथर का उपयोग निम्न है—

(*i*) वसा, तेल, रेजिन तथा ऐल्केलाइड आदि के लिए विलायक के रूप में,

(*ii*) निश्चतक के रूप में,

(*iii*) एथेनॉल के साथ मिलाकर ईंधन के रूप में,

(*iv*) प्रशीतक के रूप में। ठोस CO_2 और ईथर के मिश्रण का ताप —80° सें० हो जाता है।

ईथर की सरचना—ईथर का द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) 1 18 डेबाइ होता है। इससे स्पष्ट है कि इसका अणु रेखीय (linear) नहीं होता। ऐसा ज्ञात हो चुका है कि C—O—C बन्धन कोण 180° न होकर 110° होता है।

$$\underset{O}{H_5C_2 \diagdown \;110^\circ\; \diagup C_2H_5}$$

पुनरावर्त्तन

ईथर बनाने की विधियां

C_2H_5ONa —(C_2H_5I के साथ गर्म करो; विलियमसन संश्लेषण)→ $C_2H_5OC_2H_5$ डाइएथिल ईथर

C_2H_5OH —(140° सें० पर H_2SO_4 या H_3PO_4 के साथ गर्म करो)→ $C_2H_5OC_2H_5$ डाइएथिल ईथर

C_2H_5OH —(Al_2O_3, 240°—260 सें०)→ $C_2H_5OC_2H_5$ डाइएथिल ईथर

C_2H_5I —(शुष्क Ag_2O के साथ आसवन करो या C_2H_5ONa)→ $C_2H_5OC_2H_5$ डाइएथिल ईथर

ईथर के गुण

$C_2H_5OC_2H_5$ (डाइएथिल ईथर) →

- —(उबलता हुआ जल, खनिज अम्ल)→ C_2H_5OH
- —(CH_3COCl या $(CH_3CO)_2O$)→ $CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5Cl$ (एथिल एसीटेट)
- —(O_3 (सूर्य के प्रकाश मे) आक्सीकरण)→ $(C_2H_5)_2O \rightarrow O$ (एथिल परॉक्साइड)
- —(HCl, ठंडा करो)→ $[(C_2H_5)_2OH]^+Cl^-$
- —(Cl_2, (अंधेरे में))→ $C_2H_4Cl\,O.Cl\,C_2H_4$ (αα'-डाइक्लोरो डाइएथिल ईथर)
- —(Cl_2, (सूर्य के प्रकाश मे))→ $C_2Cl_5-O-C_2Cl_5$ (पर डाइक्लोरो डाइएथिल ईथर)
- —(गर्म PCl_5)→ $C_2H_5Cl + POCl_3$
- —(ठंडा HI)→ $C_2H_5I + C_2H_5OH$
- —(गर्म HI)→ $C_2H_5I + H_2O$
- —(गर्म और सान्द्र H_2SO_4)→ $C_2H_5OH + C_2H_5HSO_4$
- —(BF_3)→ $(C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$

प्रश्न

1. सक्षेप मे ईथर बनाने की विधि का वर्णन करो। उपकरण का स्वच्छ चित्र दो। इसका शोधन कैसे होता है ?

2. विभिन्न परिस्थितियो मे सल्फ्यूरिक अम्ल की एथिल ऐल्कोहॉल पर अभिक्रिया से प्राप्त विभिन्न उत्पादो का वर्णन करो। परिस्थितियो का वर्णन करते हुए समीकरण दो। इनमे से किसी भी एक उत्पाद की प्रयोगशाला मे बनाने की विधि का वर्णन करो।

3 क्या होता है जबकि—

(i) ईथर से HI क्रिया करता है ?

(ii) ईथर से PCl_5 क्रिया करता है ?

(iii) सान्द्र H_2SO_4 ईथर से क्रिया करता है ?

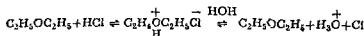
4 प्राप्त यौगिको का नाम दो और उन प्रतिबन्धो का उल्लेख करो जिनमे कि वे ईथर से निम्न यौगिको की अभिक्रिया से प्राप्त होते हैं—

(अ) H_2SO_4 (ब) HBr (स) Br_2 (द) PCl_5 (इ) Na

(फ) CH_3COCl (ज) O_2 ।

5 ईथर बनाने की विलियमसन की सश्लेषण विधि लिखो। निम्न तथ्य को आप कैसे समझाओगे कि डाइएथिल ईथर जल मे अविलेय है परन्तु 36% जलीय हाइड्रोक्लोरिक अम्ल विलयन मे घुलनशील है।

संकेत—ईथर्स प्रबल अम्लो के साथ ऑक्सोनियम यौगिक बनाते हैं जो ध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय पदार्थों (अम्लो) मे अविलेय होते हैं। जल और ईथर की बेस सामर्थ्यता लगभग बराबर होती है, अत वह जल मे विलेय नही होता।

$$C_2H_5OC_2H_5 + HCl \rightleftharpoons C_2H_5\overset{+}{\underset{H}{O}}C_2H_5\overset{-}{Cl} \overset{HOH}{\rightleftharpoons} C_2H_5OC_2H_5 + H_3\overset{+}{O} + Cl$$

6. निम्न अभिक्रियाओ की क्रियाविधि समझाओ

(i) ईथर और HCl की क्रिया।

(ii) ईथर और HI की क्रिया।

यह भी समझाओ कि इन दोनो हैलोजेन अम्लो मे किस की प्रतिक्रिया-क्षमता अधिक है।

7. समीकरण देते हुए समझाओ कि निम्नलिखित ईथर्स का S_N1 या S_N2 विधि से किस प्रकार विखडन होता है ?

(i) डाइमेथिल ईथर, CH_3-O-CH_3

(ii) डाइ आइसोप्रपिल ईथर, $(CH_3)_2CH-O-CH(CH_3)_2$

[उत्तर— (i) S_N2 (ii) S_N1 और S_N2]

8 निम्न मे रिक्त स्थानो की पूर्ति कीजिए—

(अ) विलियमसन का सश्लेपण विधि द्वारा ऐल्कॉक्साइड और ऐल्किल हैलाइड की अभिक्रिया द्वारा बनते हैं।

(ब) आयन ऐल्कोहॉल्स से अभिक्रिया करके ईथर बनाता है।

(स) ईथर्स ऐल्कोहॉल्स की भाति प्रबल बन्ध नही बनते है अत ये अधिक वाष्पशील होते हैं।

(द) ऐसीटैल्स प्रबल विलयन मे स्थायी होते हैं।

(य) ऐसीटैल्स को ऐल्डिहाइडस और कीटोन्स के सरक्षक ग्रुप की भाति प्रबल विलयन मे प्रयोग मे ला सकते है।

(र) ईथर को HI की अधिक मात्रा के साथ गम करने पर जल और बनते हैं।

(ल) जब ईथर को सान्द्र H_2SO_4 के साथ गम करते हैं तो ईथर का C—O—C बन्ध हो जाता है।

(व) ईथर को PCl_5 के साथ गम करने पर बनता है।

[उत्तर—(अ) ईथस (ब) कार्बोनियम (स) हाइड्रोजन (द) क्षारीय (य) क्षारीय (र) एथिल आयोडाइट (ल) विखडित (व) एथिल क्लोराइड]

9 (अ) जब ईथर निम्न स अभिक्रिया करता है तो क्या होता है—

(i) HI (ii) Cl_2 (iii) वायु (iv) HCl कम ताप पर (v) BF_3

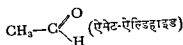
(ब) यदि वातावरण म ईथर वाष्प फैल जावे तो स्थिति वैसे सभालोगे ?

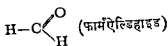
15

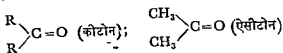
ऐल्केनैल्स और ऐल्केनोन्स (ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स)

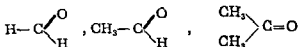
(Alkanals and Alkanones)

कार्बोनिल मूलक—ऐल्डिहाइड और कीटोन दोनों मे ही एक विशिष्ट क्रियात्मक समूह, जिसे कार्बोनिल मूलक $> C=O$ कहते हैं, उपस्थित रहता है। यदि कार्बोनिल मूलक की दो मुक्त सयोजकताएँ एक ऐल्किल मूलक एव दूसरी हाइड्रोजन द्वारा सयुक्त हो, तो इस प्रकार से प्राप्त यौगिक को ऐल्डिहाइड कहते है। अत: इस का क्रियात्मक समूह $-CH=O$ हुआ। जैसे—

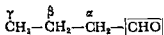
$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ (ऐसेट-ऐल्डिहाइड)

फार्मऐल्डिहाइड को उपर्युक्त नियम का अपवाद कहा जा सकता है क्योंकि इसमे कार्बोनिल मूलक की सयोजकताएँ हाइड्रोजन द्वारा ही बंधी रहती हैं।

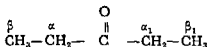
$$H-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$ (फार्मऐल्डिहाइड)

इसके विपरीत यदि कार्बोनिल मूलक की दोनो मुक्त सयोजकताएँ दो ऐल्किल मूलक द्वारा सयुक्त हो, तो इस प्रकार से प्राप्त यौगिक को कीटोन कहते हैं। जैसे—

$$\begin{matrix}R \\ R\end{matrix}\!\!>C=O$$ (कीटोन); $$\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C=O$$ (ऐसीटोन)

अत. कोई भी ऐल्डिहाइड यौगिक अपने विशिष्ट क्रियात्मक समूह $-CHO$ (ऐल्डिहाइड मूलक) तथा कीटोन, $>C=O$ (कीटोनिक मूलक) द्वारा पहचाना जा सकता है। वैसे यदि देखा जाय तो दोनो वर्गों मे कार्बोनिल मूलक ($>C=O$) उपस्थित होता है।

$$H-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}\ ,\ CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}\ ,\ \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle C=O$$

फामऐल्डिहाइड ऐसेटऐल्डिहाइड ऐसीटोन

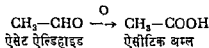
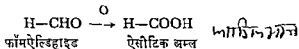
यह बात ध्यान देने योग्य है कि ऐल्डिहाइड मूलक, —CHO के सबके पास वाले कार्बन परमाणु को ऐल्फा (α) चिन्ह द्वारा अंकित करते हैं। दूसरे तथा तीसरे कार्बन परमाणुओं को क्रमश बीटा (β) तथा गामा (γ) चिन्हों द्वारा नामांकित किया जाता है। यथा

$$\overset{\gamma}{C}H_3-\overset{\beta}{C}H_2-\overset{\alpha}{C}H_2-\boxed{CHO}$$

जबकि कीटोनिक मूलक, >C=O के दोनो ओर के सबसे पास वाले कार्बन परमाणुओं को α तथा α_1 द्वारा नामांकित करते हैं दोनो ओर के दूसरे कार्बन परमाणुओं को β तथा β_1 द्वारा नामांकित किया जाता है। यथा

$$\overset{\beta}{C}H_3-\overset{\alpha}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\alpha_1}{C}H_2-\overset{\beta_1}{C}H_3$$

ऐल्डिहाइड्स तथा कीटोन्स का नामकरण—नामकरण की दो विधियां प्रचलित है—

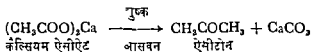
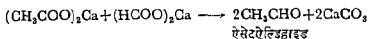
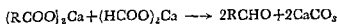
(i) **सामान्य प्रणाली**—ऐल्डिहाइडों के नाम उन अम्लो पर आधारित हैं, जो इनके आक्सीकरण से बनते हैं। अम्लो मे अन्त मे लगे इक को—ऐल्डिहाइड द्वारा प्रतिस्थापित कर देते हैं। इस तरह—

$$\underset{\text{फॉमऐल्डिहाइड}}{H-CHO}\xrightarrow{O}\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{H-COOH}$$

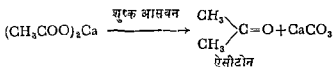
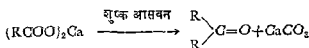
$$\underset{\text{ऐसेट ऐल्डिहाइड}}{CH_3-CHO}\xrightarrow{O}\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3-COOH}$$

कीटोन्स के नाम प्राय, उन अम्लो पर आधारित हैं जिनके Ba, Ca, Zn तथा Th लवणो को गर्म करके इन्हें बनाया जाता है। इसमे अम्लो के नाम मे लगे 'इक' को हटाकर— ओन जोड देते हैं। यथा

$$\underset{\text{कैल्सियम ऐसीऐट}}{(CH_3COO)_2Ca}\xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}}\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3COCH_3}+CaCO_3$$

$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2RCHO + 2CaCO_3$$

$$(CH_3COO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow \underset{\text{ऐसेटऐल्डिहाइड}}{2CH_3CHO} + 2CaCO_3$$

(स) जब केवल वसीय अम्लो के Ca या Ba लवण (इनके फार्मेटो को छोड कर) शुष्क अवस्था मे गर्म किये जाते है तो कीटोनो की प्राप्ति होती है।

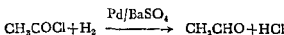
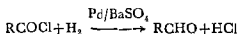
$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! C{=}O + CaCO_3$$

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} \underset{\text{ऐसीटोन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! C{=}O} + CaCO_3$$

(4) ऐसिल हैलाइड्स द्वारा—

(अ) रोजेनमु ड की विधि (Rosenmund's Process)—

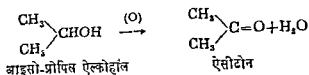
इसमे अम्ल क्लोराइड्स को उबलती हुई जाइलिन मे विलेय कर बेरियम सल्फेट युक्त पैलेडियम की उपस्थिति मे हाइड्रोजन से अपचयन कराया जाता है जिसके फलस्वरूप ऐल्डिहाइड्स बनते हैं।

$$RCOCl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4} RCHO + HCl$$

$$CH_3COCl + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4} CH_3CHO + HCl$$

चूकि अम्ल क्लोराइड की अपेक्षा ऐल्डिहाइड का अपचयन सरलता से होता है, अत: ऐसा विश्वास किया जा सकता है कि अन्तिम उत्पाद ऐल्कोहॉल होना चाहिए, परन्तु ऐसा नही होता। इसका कारण यह है कि बेरियम सल्फेट यहा उत्प्रेरक विष का कार्य करता है जो पैलेडियम को ऐल्डिहाइड के ऐल्कोहॉल मे अपचयन को उत्प्रेरित करने से रोकता है। रोजेनमुण्ड अभिक्रिया मे प्राय क्विनोलिन और गधक की थोडी मात्रा भी मिलाई जाती है। ये भी ऐल्डिहाइड अपचयन मे प्रभावशाली विष का कार्य करते है।

नोट—इस विधि से केवल ऐल्डिहाइड्स ही बनाए जा सकते हैं। फार्मऐल्डिहाइड एक अपवाद है क्योकि फार्मिल क्लोराइड $\left(H-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{matrix}\right)$ एक अस्थाई यौगिक है जो शीघ्र ही CO तथा HCl मे अपघटित हो जाता है।

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CHOH \xrightarrow{(O)} \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C=O+H_2O$$

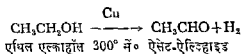
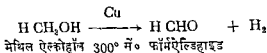
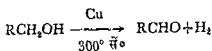
आइसो-प्रोपिल ऐल्कोहॉल ऐसीटोन

(2) ऐल्कोहॉलों के विहाइड्रोजनीकरण (dehydrogenation) द्वारा— प्राथमिक ऐल्कोहॉल की वाष्प को 200-300° सें० पर गर्म तांबे अथवा कॉपर क्रोमाइट से भरे हुए तप्त काच की नली से प्रवाहित करने पर ऐल्डिहाइड प्राप्त होता है। इस विधि में हाइड्रोजन का एक अणु निकल जाता है, अतः इसे विहाइड्रोजनीकरण कहते हैं।

$$RCH_2OH \xrightarrow[300°\text{ सें०}]{Cu} RCHO+H_2$$

$$H\,CH_2OH \xrightarrow[300°\text{ सें०}]{Cu} H\,CHO + H_2$$

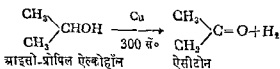
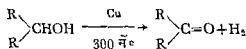
मेथिल ऐल्कोहॉल 300° सें० फॉर्मऐल्डिहाइड

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO+H_2$$

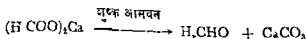
एथिल एल्कोहॉल 300° सें० ऐसीट-ऐल्डिहाइड

इसी प्रकार जब तप्त तांबे (300° सें०) के ऊपर से द्वितीयक ऐल्कोहॉल की वाष्प प्रवाहित की जाती है तो कीटोन प्राप्त होता है।

$$\frac{R}{R}\!\!>CHOH \xrightarrow[300\text{ सें०}]{Cu} \frac{R}{R}\!\!>C=O+H_2$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!\!>CHOH \xrightarrow[300\text{ सें०}]{Cu} \frac{CH_3}{CH_3}\!\!>C=O+H_2$$

आइसो-प्रोपिल ऐल्कोहॉल ऐसीटोन

(3) वसीय अम्लों के Ba या Ca लवणों के शुष्क आसवन (dry distillation) द्वारा—

(अ) Ca या Ba फार्मेट के शुष्क आसवन पर फार्मऐल्डिहाइड प्राप्त होता है।

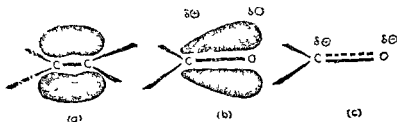
$$(H\,COO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} H.CHO + CaCO_3$$

जब किसी वसीय अम्ल के Ba या Ca लवण को कैल्सियम फार्मेट के साथ गर्म करते हैं तो एल्डिहाइड प्राप्त होता है।

इससे उच्च सदस्य रंगहीन ठोस है। प्रारम्भिक ऐल्डिहाइडो, जो कि वाष्पशील द्रव है, की गंध अरुचिकर होती है। प्रथम तीन सदस्य जल मे पूर्ण विलेय है। आगे बढने से विलेयता कम होती जाती है। सभी ऐल्डिहाइड्स ऐल्कोहॉल तथा ईथर मे विलेय हैं। सभी जल से हल्के हैं तथा उनके आपेक्षिक-घनत्व लगभग 0·8 के आस-पास होते हैं।

कीटोनों के गुण—प्रारम्भिक $C_{11}H_{22}O$ तक के सदस्य विशिष्ट रुचिकर गंध वाले द्रव हैं। उच्च सदस्य रंगहीन ठोस हैं। प्रथम तीन सदस्य जल मे विलेय है परन्तु अणुभार के बढने के साथ-साथ उच्च सदस्यो की जल मे विलेयता घटती जाती है। इनके आपेक्षिक-घनत्व 0·8 के आस-पास होते हैं।

रासायनिक—ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनो मे ही विशिष्ट क्रियात्मक समूह, $>C=O$ (कार्बोनिल समूह) उपस्थित रहता है, अत. दोनो की कुछ रासायनिक अभिक्रियाएँ समान हैं।

बन्ध का ध्रुवीय गुण एक महत्वपूर्ण कार्य करता है। रासायनिक गुणो के वर्णन करने से पूर्व हम यहा कार्बन-आक्सीजन द्विबन्ध की ध्रुवता के बारे मे बताएंगे एव कुछ प्रमुख अभिक्रियाओ की क्रियाविधि भी यहाँ पर समझाएँगे।

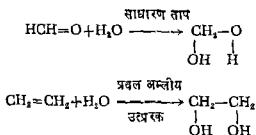
कार्बन-आक्सीजन द्विबन्ध की ध्रुवता (Polarity)—कार्बोनिल समूह के कार्बन परमाणु मे sp^2 संकरण होता है और वह ऑक्सीजन परमाणु से एक सिगमा और एक पाई बन्ध द्वारा युक्त रहता है। $C=C$ द्विबन्ध मे भी एक सिगमा और एक पाई बन्ध होता है परन्तु $C=O$ द्विबन्ध का पाई बन्ध $C=C$ द्विबन्ध के पाई बन्ध से भिन्न होता है। इनके पाई बन्ध मे यह अन्तर कार्बन और ऑक्सीजन की विद्युत्-ऋणात्मकताओ मे अन्तर होने के कारण होता है। कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन अधिक विद्युत्-ऋणी है; अत: कार्बोनिल समूह के इलेक्ट्रॉनो का C व O मे बराबर साझा नही होता जबकि $C=C$ मे होता है। इस प्रकार $C=C$ मे

चित्र 15·1. (a) ऐल्कीन मे अध्रुवीय सममित π ऑर्बिटल
(b) कार्बोनिल समूह मे असममित π ऑर्बिटल का स्थाई ध्रुवीकरण
(c) कार्बोनिल समूह की ध्रुवता को प्रदर्शित करने वाला रेखीय सूत्र

पाई अभ्र सममित और C=O में π अभ्र असममित होता है। ऑक्सीजन के अधिक ऋणविद्युती होने के कारण पाई अभ्र कार्बन की अपेक्षा ऑक्सीजन के अधिक समीप होंगे और इस प्रकार ऑक्सीजन इलेक्ट्रॉन प्रचुर और कार्बन इलेक्ट्रॉन न्यून हो जाएगा जैसा कि पूर्व पृष्ठ पर चित्र 15 1 द्वारा दर्शाया है।

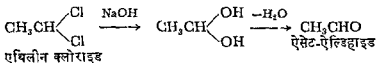
इस असमान साझेदारी और C—O बन्ध की ध्रुवता के कारण ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स दोनो ही काफी अधिक द्विध्रुव आघूर्ण (2'3-2'8 डेबाइ) प्रदर्शित करते हैं। इसी ध्रुवता के कारण ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स के क्वथनांक अपने समान अणुभार वाले हाइड्रोकार्बनों की अपेक्षा अधिक होते हैं। इस श्रेणी के निम्न सदस्यो की जल मे विलेयता भी अधिक होती है।

C=O और C=C द्विबन्धो की बन्धन ऊर्जाएं—*कार्बन-ऑक्सीजन और* कार्बन-कार्बन द्विबन्धो की तुलना करने पर कुछ और बातो का भी पता लगता है। जैसे C=O द्विबन्ध की बन्धन ऊर्जा 179 कि० कैलोरी है जो दो C—O एकल बंध की बन्धन ऊर्जा (2×85 5=171 कि० कैलोरी) से अधिक है। इसके विपरीत C=C द्विबन्ध की बन्धन ऊर्जा 145'8 कि० कैलोरी है जो दो C—C बन्धों की बन्धन ऊर्जा (2×82 6=165 2 कि० कैलोरी) से कहीं कम है। उपरोक्त गुण के कारण C=O बन्ध न केवल सक्रिय द्विबन्ध है बल्कि एक प्रबल द्विबन्ध भी है। एक उदाहरण से वह बात और भी स्पष्ट हो जाएगी। फार्मऐल्डिहाइड जल से बिना किसी उत्प्रेरक की उपस्थिति मे शीघ्रता मे क्रिया कर योगात्मक यौगिक बना लेती है जब कि एथिलीन का जल से योग या तो होता ही नही है और यदि होता भी है तो प्रबल अम्लीय उत्प्रेरक की उपस्थिति मे।

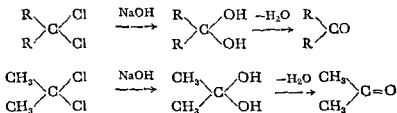
$$HCH{=}O + H_2O \xrightarrow{\text{साधारण ताप}} \underset{\displaystyle OH}{CH_2}-\underset{\displaystyle H}{O}$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{\text{प्रबल अम्लीय}} \underset{\displaystyle OH}{CH_2}-\underset{\displaystyle OH}{CH_2}$$

कार्बोनिल यौगिको की सक्रियता की तुलना—सभी ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स मे फार्मऐल्डिहाइड्स की सक्रियता सबसे अधिक होती है। लेकिन जैसे ही कार्बोनिल मूलक से कोई ऐल्किल समूह (जैसे CH_3, ऐसेटऐल्डिहाइड मे, C_2H_5, प्रोपियोनैल्डिहाइड मे, $(CH_3)_2$ ऐसीटोन मे, जुडा हो तो प्राप्त यौगिको की सक्रियता घट जाती है कारण कि ये ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉन दाता समूह (+I समूह) होते है जो कार्बन की इलेक्ट्रॉन न्यूनता को कम कर देते हैं। इस प्रकार—

$$CH_3CH\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} CH_3CH\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CH_3CHO$$

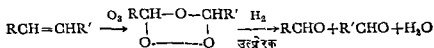
एथिलीन क्लोराइड ऐसेट-ऐल्डिहाइड

(ब) हाइड्रोकार्बनो के डाइहैलाइडो या उन यौगिको, जिनमे हैलोजेन परमाणु बीज वाले कार्बन परमाणु से सयुक्त होते है, का जल-अपघटन करने से कीटोन की प्राप्ति होती है।

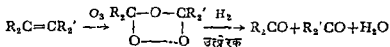
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} CO$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} C=O$$

नोट—इस विधि का उपयोग ऐल्डिहाइड बनाने मे नही किया जाता, क्योंकि ऐल्डिहाइड NaOH से अभिक्रिया करते है।

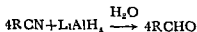
(7) ऐल्कीन्स के ओज़ोनी-अपघटन (Ozonolysis) द्वारा—

(अ) RCH=CHR प्रकार के ऐल्कीन्स के ओजोनॉइड जिन्क चूर्ण की उपस्थिति मे जल द्वारा अपघटित होकर ऐल्डिहाइड देते है।

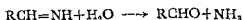
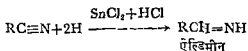
$$RCH=CHR' \xrightarrow{O_3} \begin{matrix} RCH-O-CHR' \\ | \qquad\qquad | \\ O\text{------}O \end{matrix} \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{H_2} RCHO+R'CHO+H_2O$$

(ब) $R_2C=CR_2'$ की तरह के ऐल्कीन्स के ओज़ोनॉइड जल-अपघटन पर कीटोन्स देते हैं।

$$R_2C=CR_2' \xrightarrow{O_3} \begin{matrix} R_2C-O-CR_2' \\ | \qquad\qquad | \\ O\text{------}O \end{matrix} \xrightarrow[\text{उत्प्रेरक}]{H_2} R_2CO+R_2'CO+H_2O$$

(8) ऐल्किल साइआनाइडो के अपचयन द्वारा—

(अ) लीथियम ऐलुमिनियम-हाइड्राइड ($LiAlH_4$) की सहायता से—$LiAlH_4$ द्वारा ऐल्किल साइआनाइड का कम ताप पर अपचयन करने से ऐल्डिहाइड बनते हैं।

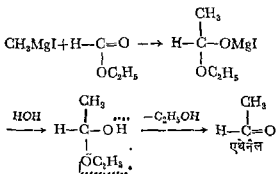
$$4RCN+LiAlH_4 \xrightarrow{H_2O} 4RCHO$$

(ब) स्टीफेन अभिक्रिया (Stephen's reaction)—ऐल्किल साइआनाइडों का $SnCl_2$ तथा सान्द्र HCl से अपचयन कराने पर ऐल्डिमीन बनते हैं जिनके जल-अपघटन से ऐल्डिहाइड बनते है। इस अभिक्रिया को स्टीफेन अभिक्रिया कहते हैं।

$$RC{\equiv}N + 2H \xrightarrow{SnCl_2 + HCl} \underset{\text{ऐल्डिमीन}}{RCH{=}NH}$$

$$RCH{=}NH + H_2O \longrightarrow RCHO + NH_3$$

नोट—इस विधि से कीटोन नहीं बनाए जा सकते।

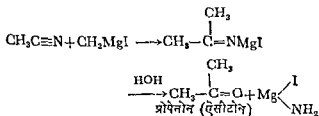
(9) ग्रीन्यार अभिकर्मको से—(अ) ऐल्डिहाइड्स के लिए—ग्रीन्यार अभिकर्मक और एथिल फॉर्मेट की अभिक्रिया से बने माध्यमिक उत्पाद के जल-अपघटन से ऐल्डिहाइड्स बनते है।

$$CH_3MgI + H{-}\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}{=}O \longrightarrow H{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}}{-}OMgI$$

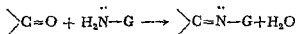
$$\xrightarrow{HOH} H{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}}{-}OH \xrightarrow{-C_2H_5OH} \underset{\text{एथेनैल}}{H{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}O}$$

नोट—मेथेनैल इस क्रिया से नही बनाया जा सकता।

(ब) कीटोन्स के लिए—ऐल्किल साइआनाइड और ग्रीन्यार अभिकर्मक की क्रिया से कीटोन्स बनते हैं। उदाहरणार्थ :

$$CH_3C{\equiv}N + CH_3MgI \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}NMgI$$

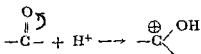
$$\xrightarrow{HOH} \underset{\text{प्रोपेनोन (ऐसीटोन)}}{CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{=}O} + Mg\begin{matrix} I \\ NH_2 \end{matrix}$$

ऐल्डिहाइडो तथा कीटोनों के गुण : भौतिक—ऐल्डिहाइडो के गुण—फार्मऐल्डिहाइड गैस है। उसके आगे $C_{11}H_{22}O$ तक के सदस्य द्रव हैं। $C_{12}H_{24}O$ तथा

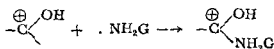
को न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया कहते है। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :

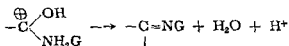
$$>C{=}O + H_2\ddot{N}{-}G \longrightarrow >C{=}\ddot{N}{-}G + H_2O$$

(जहा $G = -OH, -NH_2, -NHC_6H_5$, आदि)

इस प्रकार की अभिक्रियाएँ प्राय. अम्ल उत्प्रेरक को उपस्थिति मे होती है। क्रियाविधि निम्न पदो मे दर्शित है :

(अ) कार्बोनिल यौगिक का पहले प्रोटोनीकरण होता है।

$$-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}- + H^+ \longrightarrow -\overset{\oplus}{C}\langle^{OH}$$

(ब) उपरोक्त धनात्मक आयन पर अब न्यूक्लिओफिल का आक्रमण होकर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक उत्पाद बनता है।

$$-\overset{\oplus}{C}\langle^{OH} + \;.\,NH_2G \longrightarrow -\overset{\oplus}{C}\langle^{OH}_{NH_2G}$$

(स) पद (ब) मे प्राप्त यौगिक से अब जल के अणु व H^+ आयन का विलोपन हो जाता है।

$$-\overset{\oplus}{C}\langle^{OH}_{NH_2G} \longrightarrow -\underset{|}{C}{=}NG + H_2O + H^+$$

ऊपर प्रमुख सभी अभिक्रियाओ की क्रियाविधिया दी जा चुकी हैं। अब हम यहा ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स के कुछ रासायनिक गुणो का बिना क्रियाविधि दिए वर्णन करेंगे।

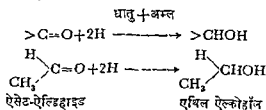
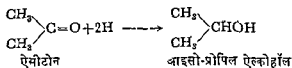
(1) अपचयन (Reduction)—उत्प्रेरक हाइड्रोजनीकरण या नवजात हाइड्रोजन के साथ अभिक्रिया मे ऐल्डिहाइड तथा कीटोन का अपचयन हो जाता है। इस प्रकार ऐल्डिहाइड प्राथमिक ऐल्कोहॉल तथा कीटोन द्वितीयक ऐल्कोहॉल मे अपचित हो जाते हैं।

$$>C{=}O + 2H \xrightarrow{\text{धातु + अम्ल}} >CHOH$$

$$\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!\!>C{=}O + 2H \longrightarrow \begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\!\!>CHOH$$

ऐसेट-ऐल्डिहाइड एथिल ऐल्कोहॉल

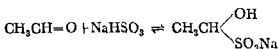
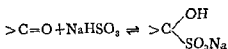
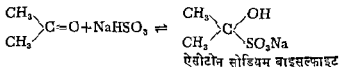
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C=O+2H \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CHOH$$

ऐसीटोन आइसो-प्रोपिल ऐल्कोहॉल

(2) $NaHSO_3$ के साथ अभिक्रिया—सोडियम बाइसल्फाइट के साथ योग करके ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों ही बाइसल्फाइट यौगिक देते हैं।

$$>C=O+NaHSO_3 \rightleftharpoons >C\langle \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

$$CH_3CH=O+NaHSO_3 \rightleftharpoons CH_3CH\langle \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

ऐसेट-ऐल्डिहाइड सोडियम बाइसल्फाइट

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C=O+NaHSO_3 \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C\langle \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

ऐसीटोन सोडियम बाइसल्फाइट

इस प्रकार से प्राप्त बाइसल्फाइट यौगिकों की जब तनु अम्ल या क्षार द्वारा क्रिया कराई जाती है, तो ऐल्डिहाइड और कीटोन पुन: प्राप्त हो जाते हैं। इस तथ्य का उपयोग ऐल्डिहाइड तथा कीटोन के साथ मिली अशुद्धियों को दूर करने के लिए किया जाता है। क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।

(3) हाइड्रोजन साइआनाइड के साथ अभिक्रिया—इसके साथ अभिक्रिया करके ऐल्डिहाइड तथा कीटोन दोनों ही सायनोहाइड्रिन (cyanohydrins) बनाते है। हाइड्रोजन साइआनाइड, सोडियम साइआनाइड पर खनिज अम्ल की क्रिया से बनाया जाता है।

$$>C=O+HCN \rightleftharpoons >C\langle \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

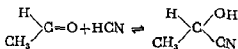
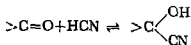
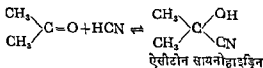
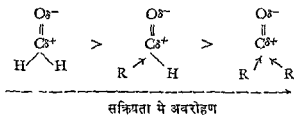
$$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C=O+HCN \rightleftharpoons \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C\langle \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

ऐसेटऐल्डिहाइड सायनोहाइड्रिन

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C=O+HCN \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C\langle \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

ऐसीटोन सायनोहाइड्रिन

$$\underset{H \quad H}{\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C^{\delta+}}}} > \underset{R \nearrow \quad H}{\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C^{\delta+}}}} > \underset{R \nearrow \nwarrow R}{\overset{O^{\delta-}}{\overset{\|}{C^{\delta+}}}}$$

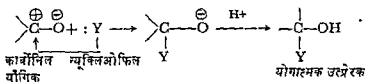
सक्रियता मे अवरोहण

न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ—ध्रुवता के कारण कार्बोनिल समूह का कार्बन इलेक्ट्रॉन-न्यून (electron-deficient) होता है और इस पर किसी भी इलेक्ट्रॉन-प्रचुर (electron rich, न्यूक्लिओफिलिक) अभिकर्मक या क्षारको का सरलता से आक्रमण हो सकता है। ऐल्केनैल्स और ऐल्केनोन्स की इस प्रकार की अभिक्रियाओ को **न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रियाएँ** कहते हैं। ये निम्न दो प्रकार की होती हैं —

(*i*) केवल योगात्मक अभिक्रिया (Addition reaction)

(*ii*) योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया (Addition-elimination reaction)

(*i*) **केवल न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रिया**—सामान्य अभिक्रिया विधि निम्न दर्शित है :

$$>\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{O}+:Y \longrightarrow >\underset{|}{\underset{Y}{C}}-\overset{\ominus}{O} \xrightarrow{H^+} -\underset{Y}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-OH$$

कार्बोनिल यौगिक   न्यूक्लिओफिल   *योगात्मक उत्प्रेरक*

HCN, $NaHSO_3$, NH_3 आदि का कार्बोनिल यौगिको के साथ योग इसी क्रियाविधि के अनुसार होता है —

(अ) HCN के साथ

$$>C=O+:CN^- \longrightarrow -\underset{CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-O^- \xrightarrow{H^+} -\underset{CN}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-OH$$

न्यूक्लिओफिलिक अभिकर्मक   साइऐनोहाइड्रिन

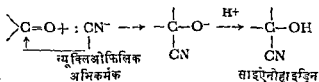
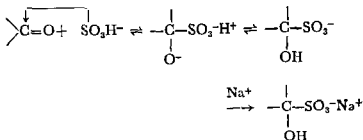
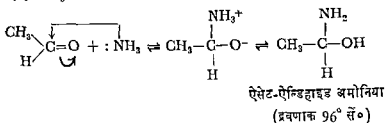
(ब) $NaHSO_3$ के साथ

$$>C=O + SO_3H^- \rightleftharpoons -\underset{O^-}{\overset{|}{C}}-SO_3^-H^+ \rightleftharpoons -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-SO_3^-$$

$$\xrightarrow{Na^+} -\underset{OH}{\overset{|}{C}}-SO_3^-Na^+$$

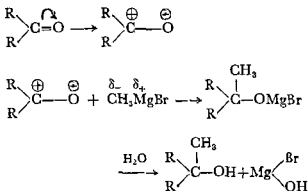
(स) NH_3 के साथ

$$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}>C=O + :NH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{H}{\overset{NH_3^+}{C}}-O^- \rightleftharpoons CH_3-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-OH$$

ऐसेट-ऐल्डिहाइड अमोनिया
(द्रवणाक 96° सें०)

(द) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार है :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C=O \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{O}$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>\overset{\oplus}{C}-\overset{\ominus}{O} + \overset{\delta_-}{C}H_3\overset{\delta_+}{Mg}Br \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-OMgBr$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}>\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-OH + Mg\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}$$

यहा R=H या ऐल्किल मूलक

(*ii*) न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक-विलोपन अभिक्रिया—ऐल्डिहाइड्स और कीटोन्स अमोनिया के व्युत्पन्नो जैसे NH_2OH, NH_2NH_2, $C_6H_5NHNH_2$ आदि से अभिक्रिया कर पहले न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक यौगिक बनाता है और इसके पश्चात् प्राप्त यौगिको से जल के अणु का विलोपन हो जाता है। इस प्रकार की अभिक्रियाओ

साथ प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स, अन्य ऐल्डिहाइडो के साथ द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स व कीटोन्स के साथ तृतीयक ऐल्कोहॉल्स बनते हैं।

(अ)

$$H{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}{=}O + RMgX \longrightarrow H{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}{-}OMgX \ (\text{नीचे } R)$$

फॉर्मऐल्डिहाइड, ग्रीन्यार अभिकर्मक

$$\xrightarrow{H_2O} H{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}}{-}OH + Mg\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$$

प्राथमिक ऐल्कोहॉल

(R=ऐल्किल समूह ; X=हैलोजेन परमाणु)

(ब)

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}{=}O + CH_3MgI \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}{-}OMgI$$

ऐसेट-ऐल्डिहाइड

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}{-}OH + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

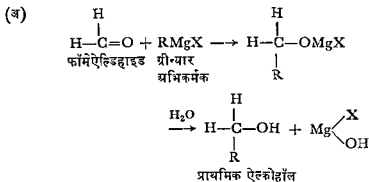
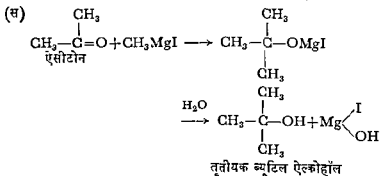
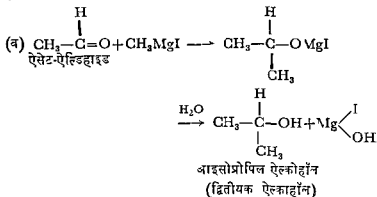
आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल
(द्वितीयक ऐल्कोहॉल)

(स)

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O + CH_3MgI \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}{-}OMgI$$

ऐसीटोन

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}}{-}OH + Mg\begin{matrix} I \\ OH \end{matrix}$$

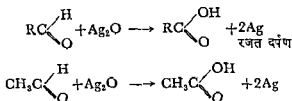
तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहॉल

अभिक्रियाएँ जो ऐल्डिहाइडो मे ही पाई जाती हैं :

ऐल्डिहाइड्स कुछ ऑक्सीकारक अभिकर्मको के साथ क्रिया करके आसानी से अम्ल मे परिवर्तित हो जाते हैं जबकि कीटोन पर उनका कोई प्रभाव नही होता। यह अभिक्रियाएँ कीटोन और ऐल्डिहाइड के अन्तर जानने के लिए तथा उनके

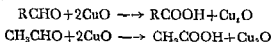
परीक्षण के लिए भी उपयोगी हैं। इस काय में आने वाले दो मुख्य ऑक्सीकारक अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट (टौलन अभिकर्मक) और फेलिंग विलयन हैं।

(1) **टौलन अभिकर्मक के साथ क्रिया**—यह टौलन अभिकर्मक को सिल्वर धातु में अपचित कर देता है और परखनली की दीवार पर चांदी जम जाती है। इसे रजत दर्पण (silver mirror) कहते हैं।

$$RC\langle^{H}_{O} + Ag_2O \longrightarrow RC\langle^{OH}_{O} + \underset{\text{रजत दर्पण}}{2Ag}$$

$$CH_3C\langle^{H}_{O} + Ag_2O \longrightarrow CH_3C\langle^{OH}_{O} + 2Ag$$

(2) **फेलिंग विलयन के साथ क्रिया**—फेलिंग विलयन $CuSO_4$ के क्षारीय विलयन को सोडियम पोटैशियम टार्टरेट (रोशेल लवण) के विलयन के साथ मिलाने पर प्राप्त होता है। ऐल्डिहाइड फेलिंग विलयन में उपस्थित क्यूप्रिक आयन (Cu^{++}) को क्यूप्रस (Cu^{+}) आयन में अपचित कर देता है जिससे एक लाल रंग का अवक्षेप (Cu_2O) प्राप्त होता है।

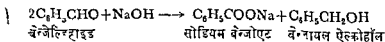
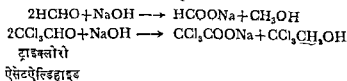
$$RCHO + 2CuO \longrightarrow RCOOH + Cu_2O$$

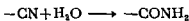
$$CH_3CHO + 2CuO \longrightarrow CH_3COOH + Cu_2O$$

(3) **शिफ अभिकर्मक (Schiff's reagent) के साथ क्रिया**—जब 'फ्यूशीन' (fuschin) नामक एक गुलाबी रंग के रंजक के विलयन में SO_2 प्रवाहित की जाती है, तो रंगहीन विलयन प्राप्त होता है जिसे शिफ अभिकर्मक कहते है। जब इस अभिकर्मक में ऐल्डिहाइड को मिला दिया जाता है, तो रंजक का पहले वाला रंग (गुलाबी रंग) पुन आ जाता है।

(4) **सान्द्र क्षारीय विलयन के साथ क्रिया**—फार्मऐल्डिहाइड तथा वे ऐल्डिहाइड जिनमे α-हाइड्रोजन परमाणु नहीं होता ठंडे सान्द्र क्षार विलयन के साथ क्रिया कर एक अणु ऐल्कोहॉल तथा एक अणु तदनुरूपी अम्ल देते है। इस अभिक्रिया को **कैनिजारो अभिक्रिया** कहते हैं। जिन ऐल्डिहाइडो म α-हाइड्रोजन परमाणु होते हैं वे क्षार विलयन के साथ रेजिन बनाते हैं।

$$2HCHO + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

$$\underset{\text{ट्राइक्लोरो ऐसेटऐल्डिहाइड}}{2CCl_3CHO} + NaOH \longrightarrow CCl_3COONa + CCl_3CH_2OH$$

$$\underset{\text{बेन्जेल्डिहाइड}}{2C_6H_5CHO} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{सोडियम बेन्जोएट}}{C_6H_5COONa} + \underset{\text{बेन्जायल ऐल्कोहॉल}}{C_6H_5CH_2OH}$$

चूंकि —CN समूह आसानी से जल-अपघटित होकर —COOH मूलक मे बदल जाता है, अत. सायनोहाइड्रिन का हाइड्रॉक्सी कार्बोक्सिलिक अम्ल बनाने मे उपयोग होता है।

$$-CN+H_2O \longrightarrow -CONH_2$$
$$-CONH_2+H_2O \longrightarrow -COOH+NH_3$$

क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।

(4) हाइड्रॉक्सिल ऐमीन, हाइड्रेजिन, फेनिल-हाइड्रेजिन, सेमीकार्बेजाइड आदि से अभिक्रिया—ऐल्डिहाइड और कीटोन इन पदार्थों से क्रिया कर क्रमश ऑक्सिम्स, हाइड्राजोन्स, फेनिल हाइड्राजोन्स, सेमीकार्बाजोन्स आदि यौगिक बनाते हैं।

$$>C=O+H_2:NOH \longrightarrow >C=NOH+H_2O$$

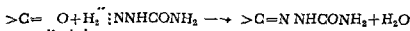
हाइड्रॉक्सिल ऐमीन ऑक्सिम

$$>C=O+H_2:NNH_2 \longrightarrow >C=N\,NH_2+H_2O$$

हाइड्रेजिन हाइड्राजोन

$$>C=O+H_2\;NNHC_6H_5 \longrightarrow >C=N\,NHC_6H_5+H_2O$$

फेनिल हाइड्रेजिन फेनिल हाइड्राज़ोन

$$>C=O+H_2:NNHCONH_2 \longrightarrow >C=N\,NHCONH_2+H_2O$$

सेमीकार्बाजाइड सेमीकार्बाजोन

अभिक्रिया की क्रियाविधि (योगात्मक-विलोपन क्रियाविधि) पहले ही बताई जा चुकी है।

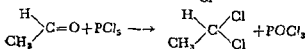
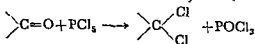
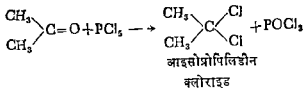
नोट—ऑक्सिम, हाइड्रॉजोन, फेनिलहाइड्रॉजोन तथा सेमीकार्बाजोन को तनु खनिज अम्लों के साथ उबालने पर कार्बोनिल यौगिक (ऐल्डिहाइड या कीटोन) को पुनः प्राप्त किया जा सकता है। अत ये क्रियाएँ उनके शुद्धिकरण के लिए उपयोग मे लायी जाती हैं।

(5) PCl_5 के साथ अभिक्रिया—फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड के साथ अभिक्रिया करने पर डाइक्लोरो पैराफिन (जेम डाइक्लोराइड) बनते हैं।

$$>C=O+PCl_5 \longrightarrow >CCl_2+POCl_3$$

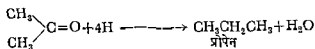
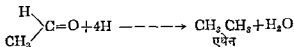
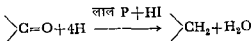
$$\underset{CH_3}{\overset{H}{>}}C=O+PCl_5 \longrightarrow \underset{CH_3}{\overset{H}{>}}CCl_2+POCl_3$$

एथिलिडीन क्लोराइड

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + PCl_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + POCl_3$$

आइसोप्रोपिलिडीन क्लोराइड

(6) **गर्म तथा सान्द्र HI और लाल P की क्रिया**—जब कार्बोनिल यौगिक सान्द्र HI तथा लाल P के साथ गर्म किये जाते हैं, तो उनके कार्बोनिल मूलक ($>C=O$) का $>CH_2$ मूलक में अपचयन हो जाता है।

$$>C=O + 4H \xrightarrow{\text{लाल } P + HI} >CH_2 + H_2O$$

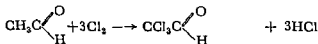
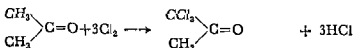
$$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + 4H \longrightarrow \underset{\text{एथेन}}{CH_3CH_3} + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + 4H \longrightarrow \underset{\text{प्रोपेन}}{CH_3CH_2CH_3} + H_2O$$

इस प्रकार का अपचयन अमलगमित जिंक तथा सान्द्र HCl के साथ भी होता है। इस क्रिया को 'क्लीमेन्सन अपचयन' (Clemensen reduction) कहते हैं।

(7) ***हैलोजेन की अभिक्रिया : ऐल्किल मूलक में प्रतिस्थापन***—हैलोजेनों की क्रिया में कार्बोनिल यौगिकों में उपस्थित सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु अथवा वह हाइड्रोजन परमाणु जो समीप वाले α-कार्बन परमाणु से सलंगित रहता है, का हैलोजेन परमाणु द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है। चूंकि फार्मऐल्डिहाइड में कोई α-कार्बन परमाणु नहीं होता है, अतः इस प्रकार की प्रतिस्थापन अभिक्रिया उसमें नहीं देखी जाती।

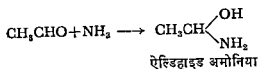
$$CH_3C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3C\!\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + 3HCl$$

ट्राइक्लोरो ऐसेटऐल्डिहाइड या क्लोरल

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + 3Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=O + 3HCl$$

ट्राइक्लोरो ऐसीटोन

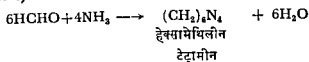
(8) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से अभिक्रिया**—ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया कर ऐल्डिहाइड्स व कीटोन्स दोनों ही ऐल्कोहॉल्स बनाते हैं। फॉर्मऐल्डिहाइड के

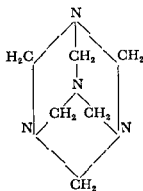
(5) **अमोनिया के साथ क्रिया**—सब ऐल्डिहाइड्स (फॉर्मऐल्डिहाइड को छोड़कर) अमोनिया के साथ ऐल्डिहाइड अमोनिया यौगिक बनाते हैं।

$$CH_3CHO + NH_3 \longrightarrow CH_3CH\begin{cases}OH \\ NH_2\end{cases}$$

ऐल्डिहाइड अमोनिया

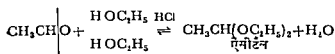
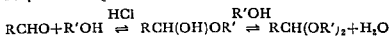
क्रियाविधि का वर्णन पहले ही किया जा चुका है।

फॉर्मऐल्डिहाइड अमोनिया के साथ क्रिया करके हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन (hexa-methylene tetramine) बनाता है। यह यौगिक दूसरे नाम 'यूरोट्रोपीन' (urotropine) से भी जाना जाता है।

$$6HCHO + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन}}{(CH_2)_6N_4} + 6H_2O$$

हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन का सचरना सूत्र निम्न प्रकार लिखा जा सकता है

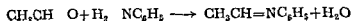
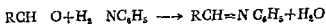
हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन

(6) **ऐल्कोहॉलो से अभिक्रिया**—शुष्क हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड गैस का निर्जल कैल्सियम क्लोराइड की उपस्थिति में ऐल्कोहॉलो से क्रिया करके ये पहले हेमीऐसीटैल और फिर ऐसीटैल बनाते हैं।

$$RCHO + R'OH \overset{HCl}{\rightleftharpoons} RCH(OH)OR' \overset{R'OH}{\rightleftharpoons} RCH(OR')_2 + H_2O$$

$$CH_3CH\Big|O + \begin{matrix}HOC_2H_5 \\ HOC_2H_5\end{matrix} \overset{HCl}{\rightleftharpoons} \underset{\text{ऐसीटैल}}{CH_3CH(OC_2H_5)_2} + H_2O$$

केवल ऐसीटैल्स ही प्राप्त किये जा सकते हैं, क्योंकि वे स्थायी यौगिक हैं।

(7) **ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया**—ऐनिलीन के साथ अभिक्रिया करके ये ऐनिल (शिफ बेस) बनाते हैं।

$$RCH\ O + H_2\ NC_6H_5 \longrightarrow RCH{=}NC_6H_5 + H_2O$$

$$CH_3CH\ O + H_2\ NC_6H_5 \longrightarrow CH_3CH{=}NC_6H_5 + H_2O$$

(8) **बहुलकीकरण** (Polymerisation)—जब किसी पदार्थ के दो या दो से अधिक सरल अणु मिलकर एक नया और जटिल अणु बनाते हैं तो इस प्रक्रिया को बहुलकीकरण कहते हैं और इस जटिल अणु को **बहुलक** (Polymer) कहते हैं।

बहुलकीकरण दो प्रकार का होता है —

(i) योगात्मक बहुलकीकरण (Addition Polymerisation)

(ii) सघनन बहुलकीकरण (Condensation Polymerisation)

(i) **योगात्मक बहुलकीकरण** इस प्रकार के बहुलकीकरण में सरल अणु मिलकर जो जटिल अणु बनाते हैं उसका अणुसूत्र व अणुभार क्रमश मूल पदार्थ के अणुसूत्र व अणुभार का सरल गुणज (simple multiple) होता है। अर्थात इस प्रक्रिया में किसी भी अन्य पदार्थ का विलोपन नहीं होता है। योगात्मक बहुलकीकरण के कुछ उदाहरण निम्न हैं —

(अ) एथिलीन से पोलिथीन या पोलिएथिलीन का बनना।

(ब) फार्मऐल्डिहाइड से पैराफार्मऐल्डिहाइड टाइआक्सेन आदि का बनना।

(स) ऐसिटऐल्डिहाइड से पैराऐल्डिहाइड का बनना।

बहुलकीकरण की अभिक्रियाओं का वर्णन इसी अध्याय में यथास्थान पर किया गया है।

(ii) **सघनन बहुलकीकरण**—इस प्रकार की बहुलकीकरण अभिक्रियाओं में जब सरल अणु आपस में मिलते हैं तो प्राय H_2O HCl NH_3 CH_3OH आदि पदार्थों का विलोपन होता है। अत इस प्रकार की अभिक्रियाओं में बने बहुलकों का अणुभार मूल पदार्थ के अणुभार का गुणज नहीं होता। उदाहरणार्थ

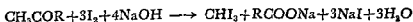
(अ) मेथेनैल और फिनोल मिलकर बैकेलाइट और जल देते हैं।

(ब) फार्मऐल्डिहाइड + अमोनिया → हेक्सामीन + जल

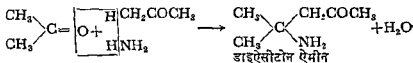
(स) ऐसीटोन $\xrightarrow{\text{शुष्क HCl गैस}}$ मेसिटिल आक्साइड + जल

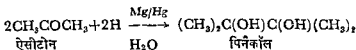
कीटोनों की कुछ विशिष्ट अभिक्रियाएँ :

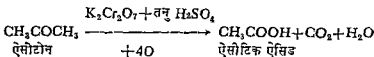
(1) **हैलोफॉर्म अभिक्रिया**—ऐसे कीटोन जिनमे —$COCH_3$ समूह उपस्थित रहता है यह ऐसीटोन, एथिल मेथिल कीटोन आदि की यदि क्लोरीन, ब्रोमीन तथा आयोडीन के क्षारीय विलयन से क्रिया कराई जाती है, तो सगत हैलोफॉर्म जैसे क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफॉर्म तथा आयोडोफॉर्म बनते हैं।

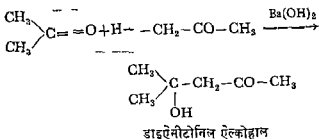
$$CH_3COR+3I_2+4NaOH \longrightarrow CHI_3+RCOONa+3NaI+3H_2O$$

(2) **अमोनिया के साथ अभिक्रिया**—कीटोन और अमोनिया के सघनन के फलस्वरूप एक जटिल यौगिक बनता है जबकि ऐल्डिहाइड योगशील यौगिक बनाते हैं।

$$\begin{matrix}CH_3\\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \rangle C=\\CH_3\end{matrix}\boxed{O+\begin{matrix}H\\ \\H\end{matrix}}\begin{matrix}CH_2COCH_3\\ \\NH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \rangle C\langle\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}CH_2COCH_3\\ \\NH_2\end{matrix}+H_2O$$

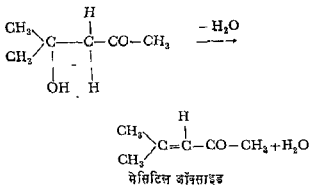
डाइऐसीटोन ऐमीन

(3) **अपचयन**—जैसा पहले ही बताया जा चुका है कि जब कीटोन्स का उत्प्रेरक अपचयन अथवा अम्ल की उपस्थिति मे अपचयन किया जाता है, तो द्वितीयक ऐल्कोहॉल्स बनते हैं। परन्तु यदि अपचयन क्षारीय अथवा उदासीन माध्यम मे किया जाय, तो मुख्य रूप से पिनैकॉल (pinacols) की प्राप्ति होती है।

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{2CH_3COCH_3}+2H \xrightarrow[H_2O]{Mg/Hg} \underset{\text{पिनैकॉल}}{(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2}$$

(4) **ऑक्सीकरण**—कीटोन्स मे दो ऐल्किल समूह की उपस्थिति के कारण इनका ऑक्सीकरण ऐल्डिहाइड की भाति सरलता से नही होता। इसी कारण टौलन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन जैसे मद ऑक्सीकारको का कीटोन पर कोई प्रभाव नही होता। परन्तु यदि अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$ या क्रोमिक अम्ल को ऑक्सीकारक के रूप में प्रयोग किया जाए, तो कीटोन अम्ल में ऑक्सीकृत हो जाते हैं।

$$\underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3COCH_3} \xrightarrow[+4O]{K_2Cr_2O_7+\text{तनु } H_2SO_4} \underset{\text{ऐसीटिक ऐसिड}}{CH_3COOH}+CO_2+H_2O$$

(5) **सघनन बहुलकीकरण**—(अ) जब क्षार उत्प्रेरक जैसे $Ba(OH)_2$ के साथ ऐसीटोन को उबाला जाता है, तो इसमे उपस्थित α- हाइड्रोजन की उपस्थिति के कारण ऐसीटोन के दो अणु सघनित हो जाते हैं। यह सघनन ऐल्डिहाइड मे हुए ऐल्डॉल सघनन जैसा ही है और दो ऐसीटोन अणुओ से सघनन बहुलकीकरण के फलस्वरूप डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल का एक अणु बनता है।

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=O+H-CH_2-CO-CH_3 \xrightarrow{Ba(OH)_2} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-CO-CH_3$$

डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहाॅल

जब डाइऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल के NaOH मे बने विलयन को आयोडीन की थोडी मात्रा के साथ गर्म करते हैं तो इसका निर्जलीकरण हो जाता है और मेसिटिल ऑक्साइड (Mesityl oxide) बनता है।

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-CO-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-CO-CH_3+H_2O$$

मेसिटिल ऑक्साइड

(ब) शुष्क HCl गैस की उपस्थिति म मेसिटिल ऑक्साइड और फोरोन (phorone) बनते हैं।

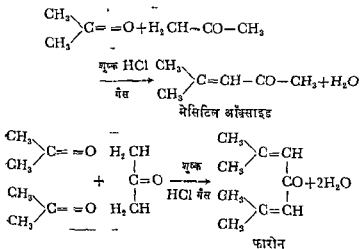
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=O+H_2CH-CO-CH_3 \xrightarrow[\text{गैस}]{\text{शुष्क HCl}} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO-CH_3+H_2O$$

मेसिटिल ऑक्साइड

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=O \quad H_2CH \qquad\qquad\qquad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH$$

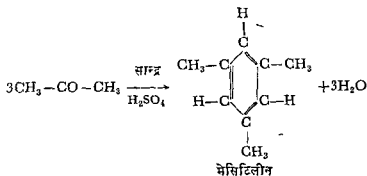
$$+ \quad C=O \xrightarrow[\text{HCl गैस}]{\text{शुष्क}} \quad CO+2H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=O \quad H_2CH \qquad\qquad\qquad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH$$

फारोन

(स) जब सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के आधिक्य मे ऐसीटोन का आसवन करते हैं तब इनके तीन अणु सघनित होकर एक सवृत सरचना वाला यौगिक मेसिटिलीन (Mesitylene) बनाते है। इस सघनन बहुलकीकरण मे जल के तीन अणु निकलते है।

$$3CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{सान्द्र}} \text{मेसिटिलीन} + 3H_2O$$

(मेसिटिलीन: वलय के कार्बन परमाणुओं पर क्रमशः H, CH_3, H, CH_3, H, CH_3)

मेसिटिलीन

ऐल्डिहाइड्स के परीक्षण—

(1) शिफ-अभिकर्मक परीक्षण—जब शिफ-अभिकर्मक के साथ ऐल्डिहाइड को मिलाकर हिलाया जाता है तो लाल रग आ जाता है। परीक्षण करते समय न तो इसे गर्म करना चाहिए और न ही इसमे जल मिलाना चाहिए।

(2) टौलन अभिकर्मक तथा फेलिंग विलयन परीक्षण—सभी ऐल्डिहाइड्स उपर्युक्त परीक्षण देते हैं। इन परीक्षणो के बारे मे विस्तार मे पहले ही लिखा जा चुका है।

(3) नाइट्रोप्रुसाइड परीक्षण—जब ऐसेट-ऐल्डिहाइड का तनु विलयन सोडियम नाइट्रोप्रुसाइड के क्षारीय विलयन के साथ मिलाया जाता है तब इसका रग लाल हो जाता है। फॉर्मऐल्डिहाइड यह परीक्षण नही देता।

(4) पाइरोगैलॉल परीक्षण (Pyrogallol test)—जब फॉर्मऐल्डिहाइड के तनु विलयन मे पाइरोगैलाल का ताजा विलयन सान्द्र HCl के आधिक्य मे मिलाया जाता है तब एक सफेद अवक्षप प्राप्त होता है जो बाद मे गुलाबी और अन्त मे गहरा लाल रग का हो जाता है। ऐसेटऐल्डिहाइड यह परीक्षण नही देता।

कीटोनों के परीक्षण—

(1) नील परीक्षण (Indigo test)—ऐसीटोन की नाइट्रोबेन्जऐल्डिहाइड की थोडी मात्रा मे मिलाकर हिलाते हैं जिससे एक विलयन प्राप्त हो जाए। इस विलयन को कुछ KOH मिश्रित जल की अधिकता मे हिलाते हुए धीरे-धीरे मिलाते हैं तब यह नील रग का हो जाता है।

(2) रूपान्तरित (Modified) आयोडोफॉर्म परीक्षण—इसमें आयोडीन के विलयन को धीरे-धीरे अमोनियम हाइड्रॉक्साइड में मिलाते हैं। इस विलयन में ऐसीटोन मिलाकर गर्म करने पर आयोडोफॉर्म प्राप्त होता है। आयोडीन मिश्रित अमोनियम हाइड्रॉक्साइड के साथ एथिल ऐल्कोहॉल आयोडोफॉर्म नहीं बनाता है।

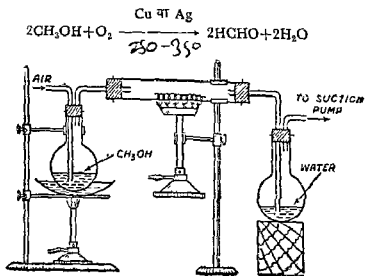
(3) रूपान्तरित नाइट्रोप्रूसाइड परीक्षण—ताजा बने सोडियम नाइट्रोप्रूसाइड के अमोनियामय विलयन में जब ऐसीटोन मिलाया जाता है तब एक बैंगनी रंग प्राप्त होता है। यह रंग गर्म करने पर चला जाता है और ठण्डा करने पर पुनः आ जाता है।

व्यक्तिगत सदस्य (Individual Members)

फॉर्मऐल्डिहाइड, मेथेनैल, HCHO—ऐल्डिहाइड वर्ग का यह प्रथम सदस्य है।

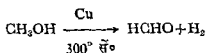
बनाने की विधियां—बनाने की सामान्य विधियों का पहले ही वर्णन किया जा चुका है।

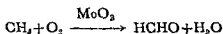
प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में यह मेथिल ऐल्कोहॉल को ऑक्सीकृत करके बनाया जाता है। मेथिल ऐल्कोहॉल की वाष्प को 250°—350° सें० पर तांबा या सिल्वर उत्प्रेरक की उपस्थिति में प्रवाहित करने पर ऑक्सीकरण द्वारा फॉर्मऐल्डिहाइड की प्राप्ति होती है।

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[250-350]{\text{Cu या Ag}} 2HCHO + 2H_2O$$

चित्र 15'2. प्रयोगशाला में फॉर्मऐल्डिहाइड का बनाना

उपकरण चित्र 15 2 मे दिखाया गया है। मेथिल ऐल्कोहॉल को जल-ऊष्मक पर लगभग 40° सें० पर रखकर चूषक पम्प (Suction Pump) की सहायता से उपकरण से वायु खीची जाती है। वायु ऐल्कोहाल की वाष्प को लेकर दहन नली मे रखे हुए उत्प्रेरक पर से होकर प्रवाहित होती है। मेथिल ऐल्कोहॉल का ऑक्सीकरण होकर फॉर्मऐल्डिहाइड बनता है, जिस जल मे घोल कर इसका 40% विलयन बना लिया जाता है। इस विलयन मे प्राय: 40% फार्मऐल्डिहाइड, 8% मेथिल ऐल्कोहॉल तथा 52% जल होता है और इसे फॉर्मेलिन कहते है।

औद्योगिक उत्पादन—(1) मेथिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से—मेथिल ऐल्कोहॉल के वाष्प को 300° सें० पर ताबा उत्प्रेरक पर प्रवाहित करने पर फॉर्मऐल्डिहाइड बनता है।

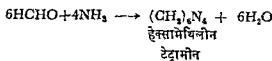
$$CH_3OH \xrightarrow[300° \text{ सें०}]{Cu} HCHO + H_2$$

(2) मेथेन के आशिक ऑक्सीकरण से—मेथेन और ऑक्सीजन के मिश्रण को तप्त मोलिब्डेनम ऑक्साइड पर प्रवाहित करने पर इसका उत्पादन बडी मात्रा मे किया जाता है।

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{MoO_3} HCHO + H_2O$$

(3) प्राकृतिक गैस (Natural Gas) के ऑक्सीकरण से—इस विधि से भी यह औद्योगिक मात्रा मे बनाया जा सकता है।

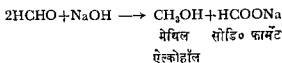
गुण *भौतिक*—सामान्य ताप और दाब पर यह रगहीन गैस है जिसकी बडी तीक्ष्ण गन्ध होती है। असघनित द्रव का क्वथनांक —21° सें० है। जल मे विलेय है। इसके जल मे 40% विलयन को फार्मेलिन कहते हैं, जो एक अच्छा कीटाणनाशक है।

रासायनिक—अन्य सभी ऐल्डिहाइडो से यह अधिक अभिक्रियाशील है। इसके सामान्य गुण ऐल्डिहाइड के गुणो के साथ पहले ही दिए गए हैं। यहा कुछ अपसामान्य गुण वर्णन किए जा रहे हैं।

(1) अमोनिया से अभिक्रिया—जलीय अमोनिया के साथ हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन या यूरोट्रोपीन देता है।

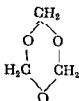
$$6HCHO + 4NH_3 \longrightarrow \underset{\text{हेक्सामेथिलीन टेट्रामीन}}{(CH_2)_6N_4} + 6H_2O$$

(2) **कॉस्टिक क्षार के साथ अभिक्रिया**—यह कॉस्टिक क्षार (NaOH या KOH) के साथ कैनिज़ारो अभिक्रिया के अनुसार मेथिल ऐल्कोहॉल तथा धातु फार्मेट देता है।

$$2HCHO + NaOH \longrightarrow CH_3OH + HCOONa$$

मेथिल ऐल्कोहॉल सोडि० फार्मेट

(3) **योगात्मक बहुलकीकरण**—ऐल्डिहाइड्स बड़ी सरलता से योगात्मक बहुलकीकृत हो जाते हैं। बहुलकीकरण पर अभिकारक तथा ताप का बड़ा प्रभाव होता है। फार्मऐल्डिहाइड का कई दशाओ मे योगात्मक बहुलकीकरण होता है—

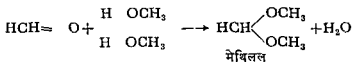
(i) फॉर्मऐल्डिहाइड के जलीय विलयन का वाष्पन करने से यह पैरा-फॉर्मऐल्डिहाइड या पैराफॉर्म $(HCHO)_n H_2O$, मे बदल जाता है। यह एक सफेद ठोस पदार्थ है। इसमे n का मान 6 से 50 तक हो सकता है। चूँकि यह फेलिंग विलयन को अपचित करता है इसलिए यह माना जाता है कि यह एक विवृत शृंखला (open chain) वाला यौगिक है।

(ii) जब फॉर्मऐल्डिहाइड को किसी तनु क्षार जैसे, $Ca(OH)_2$ के साथ रखा जाता है तब एक प्रकार का शर्करा, फार्मोस, $C_6H_{12}O_6$ बनता है। इस अभिक्रिया के कारण ही यह सोचा जाता है कि पौधे इसी प्रकार क्लोरोफिल तथा सूर्य के प्रकाश में HCHO का बहुलकीकरण करके शर्करा बनाते है। HCHO के छ अणु मिलकर ग्लूकोस, $C_6H_{12}O_6$ बनाते हैं।

(iii) फॉर्मऐल्डिहाइड को सामान्य ताप पर रखने से यह मेटा-फॉर्मऐल्डिहाइड मे परिणत हो जाता है। इसका नाम ट्राइऑक्सेन (trioxane), $(CH_2O)_3$ भी है। यह एक सफेद ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक 61-62° सें० है। मेटाफॉर्मऐल्डिहाइड जल मे विलेय है तथा फेलिंग विलयन को अपचित नही करता। अत. इसको चक्रीय शृंखल (cyclic chain) सरचना का माना जाता है, जो नीचे दी गई है।

मेटा-फॉर्मऐल्डिहाइड (ट्राइऑक्सेन)

(4) **सघनन बहुलकीकरण**—फिनोल के साथ सघनित होकर यह एक रेजिनी पदार्थ बनाता है जो बेकेलाइट (bakelite - एक प्रकार का प्लास्टिक) के उत्पादन मे प्रयुक्त होता है।

(5) **मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया**—निर्जल कैल्सियम क्लोराइड या शुष्क HCl गैस की उपस्थिति मे मेथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके यह मेथिलल (methylal) बनाता है।

$$HCH{=}O + \begin{matrix} H\ \ OCH_3 \\ H\ \ OCH_3 \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{मेथिलल}}{HCH\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}} + H_2O$$

उपयोग—इसका उपयोग (अ) पैराफॉर्मऐल्डिहाइड या फार्मेलिन बनाने मे,

(ब) कीटाणुनाशक के रूप मे

(स) फॉर्मेमिन्ट (फॉर्मेमिन्ट लेक्टोस और फॉर्मऐल्डिहाइड को मिलाकर बनाया जाता है। यह गले के रोगो की औषधि है) बनाने मे,

(द) यूरोट्रोपीन बनाने मे जो मूत्र सम्बन्धी रोगो की औषधि है,

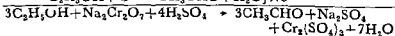
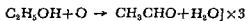
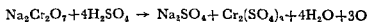
(य) रजक पदार्थो (dye stuffs) के बनाने मे,

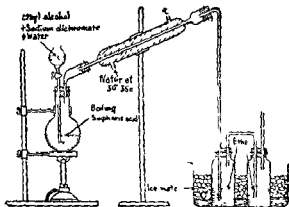
(र) साइलेपिक रेजिन तथा प्लास्टिक बनाने मे, होता है।

ऐसेटऐल्डिहाइड, एथेनैल, CH_3CHO—यह ऐल्डिहाइड वर्ग का द्वितीय तथा सबसे प्रारूपिक (typical) सदस्य है।

बनाने की विधियाँ—इसके बनाने की सामान्य सभी विधियाँ पहले ही दी जा चुकी हैं।

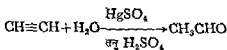
प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला म यह अम्लीकृत सोडियम डाइक्रोमेट द्वारा एथिल ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से बनाया जाता है।

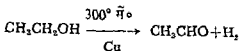
$$Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$
$$[C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CHO + H_2O] \times 3$$
$$\overline{3C_2H_5OH + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3CHO + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O}$$

एक गोल पेंदे के फ्लास्क मे बिन्दुकीप तथा सघनित्र लगाकर (चित्र 15 3 के अनुसार) 100 मिली जल तथा 30 मिली सान्द्र H_2SO_4 का मिश्रण लेत है। सघनित्र से प्रवाहित होने वाल जल का ताप 30-35 सें० तक रखा जाता है, जिससे एथेनॉल तथा जल का तो सघनन हो जाता है, परन्तु ऐसेट-ऐल्डिहाइड (क्वथनाक 21° सें०) वाष्प के रूप मे आगे चला जाता है। सघनित्र को फिर हिम-मिश्रण म

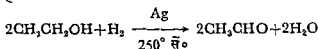
रखे दो ईथर से आधे भरे फ्लास्क से जोड दिया जाता है। बिन्दुकीप मे 40 ग्राम सोडियम डाइक्रोमेट का 60 मिली जल मे घोल तथा 50 मिली एथिल ऐल्कोहॉल लेते हैं। फ्लास्क को धीरे-धीरे गर्म करते हैं और बूद-बूद करके कीप द्वारा उसमे रखा मिश्रण डालते हैं। फ्लास्क से ऐसेटऐल्डिहाइड, जल तथा ऐल्कोहॉल की वाष्प

चित्र 15 3 ऐसेट-ऐल्डिहाइड का बनना

निकलती है, पर जल और ऐल्कोहॉल के वाष्प सघनित होकर फ्लास्क मे वापस आ जाते हैं। ऐसेट-ऐल्डिहाइड की वाष्प-हिम मिश्रण में रखे फ्लास्क के अन्दर ईथर मे विलय हो जाती है। इस प्रकार से प्राप्त ईथरीय विलयन को अमोनिया गैस से सतृप्त करते है। ऐल्डिहाइड-अमोनिया यौगिक क्रिस्टल के रूप मे मिलता है जिसे छानकर सुखा लिया जाता है। ऐसेटएल्डिहाइड की प्राप्ति के लिए इन क्रिस्टलो पर तनु अम्ल की क्रिया की जाती है। इसे निर्जल $CaCl_2$ से सुखाकर फिर आसवित करते हैं। शुष्क ऐसेटऐल्डिहाइड को प्राय: एक बन्द नली मे रखते हैं।

औद्योगिक उत्पादन—(1) **ऐसीटिलीन के जलयोजन** (Hydration) **से**—जब तनु सल्फ्यूरिक अम्ल और मर्क्यूरिक सल्फेट को ऐसीटिलीन गैस से सतृप्त करते हैं तो जल का अणु उससे योग करके ऐसेट-ऐल्डिहाइड देता है। अभिक्रिया मे अम्ल तथा मर्क्यूरिक आयन दोनो उत्प्रेरक का कार्य करते हैं।

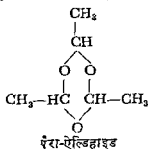
$$CH \equiv CH + H_2O \xrightarrow[\text{तनु } H_2SO_4]{HgSO_4} CH_3CHO$$

(2) **एथिल ऐल्कोहॉल से** (अ) **विहाइड्रोजनीकरण विधि द्वारा**—

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[Cu]{300^\circ \text{ पर}} CH_3CHO + H_2$$

(ब) **ऑक्सीकरण की विधि से**—जब वायु तथा एथिल ऐल्कोहॉल के वाष्प का मिश्रण 250° सें० पर सिल्वर उत्प्रेरक के ऊपर प्रवाहित करते हैं तो ऐसेट-ऐल्डिहाइड मिलता है।

$$2CH_3CH_2OH + H_2 \xrightarrow[250° \text{ सें०}]{Ag} 2CH_3CHO + 2H_2O$$

गुण : **भौतिक**—तीक्ष्ण गन्ध वाला रंगहीन तथा वाष्पशील द्रव है। इसका क्वथनांक 21° सें० है। ईथर, ऐल्कोहॉल तथा जल में विलेय है।

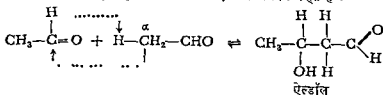
रासायनिक—इसकी रासायनिक अभिक्रियाएँ प्रारूपिक सदस्य की भाँति है, जिनका वर्णन पहले ही किया जा चुका है। कुछ और रासायनिक गुण निम्न हैं—

(1) **योगात्मक बहुलकीकरण**—(अ) ऐसेटऐल्डिहाइड में सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल मिलाने से तीव्रता से अभिक्रिया होती है तथा पैरा-ऐल्डिहाइड $(CH_3CHO)_3$ बनता है। यह मीठी गन्ध वाला द्रव है जो फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता है अतः उसकी चक्रीय संरचना मानी गई है।

```
            CH3
            |
            CH
           /  \
          O    O
          |    |
  CH3—HC      CH—CH3
          \   /
            O
```

पैरा-ऐल्डिहाइड

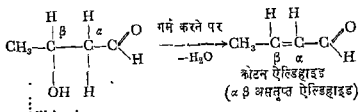
(ब) जब ऐसेट-ऐल्डिहाइड को 0° सें० पर H_2SO_4 की कुछ बूंदों से क्रिया करायी जाती है तो मेटा-ऐल्डिहाइड $(CH_3CHO)_4$, बनता है। यह एक त्रिस्टलीय ठोस है जो जल में विलेय है। यह भी फेलिंग विलयन को अपचित नहीं करता अतः इसकी संरचना चक्रीय ही मानी जाती है।

(2) **ऐल्डॉल संघनन** (Aldol condensation)—जब ऐसेटऐल्डिहाइड क्षारीय उत्प्रेरक जैसे $ZnCl_2$, K_2CO_3 या NaOH से क्रिया करता है तब इसके दो अणु मिलकर ऐल्डॉल (जिसमें ऐल्डिहाइड तथा ऐल्कोहॉल दोनों के समूह होते हैं) का संतुलित मिश्रण बनाते हैं। अम्ल उत्प्रेरकों की उपस्थिति में भी ऐसा होता है पर क्षारीय उत्प्रेरक सर्वोत्तम होते है। इस क्रिया को ऐल्डॉल संघनन कहते हैं।

$$CH_3-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O + H-\overset{\alpha}{C}H_2-CHO \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

ऐल्डॉल

इस प्रकार से प्राप्त ऐल्डॉल मे α-हाइड्रोजन के साथ β-हाइड्रॉक्सिल समूह उपस्थिति रहने के कारण उसका सरलता से NaOH के साथ गर्म करने पर निर्जलीकरण हो जाता है और क्रोटन-ऐल्डिहाइड बनता है।

$$CH_3-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{\beta}{C}}}-\underset{H}{\overset{H}{\underset{\alpha}{C}}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow[-H_2O]{\text{गर्म करने पर}} CH_3-\overset{H}{\underset{\beta}{C}}=\overset{H}{\underset{\alpha}{C}}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$

क्रोटन ऐल्डिहाइड
(α β असतृप्त ऐल्डिहाइड)

उपयोग—इसका उपयोग निम्न प्रकार से होता है :—

(अ) पैरा-ऐल्डिहाइड के बनाने मे जो एक औषधि है।

(ब) ऐसीटिक अम्ल तथा एथिल ऐल्कोहॉल के उत्पादन मे।

(स) नाक की बीमारी मे कीटाणुनाशक के रूप मे।

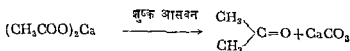
(द) रजकों (dyes) तथा कृत्रिम रेजिनों (resins) के निर्माण मे।

ऐसीटोन, प्रोपेनोन, डाइमेथिल कीटोन, CH_3COCH_3

ऐसीटोन पहले केवल काष्ठ से चारकोल तैयार करते समय एक उप-उत्पाद के रूप मे प्राप्त किया जाता था। यह पाइरोलिग्नियस अम्ल का एक घटक है।

बनाने की विधिया—इसको बनाने की सामान्य विधियो मे दी गई किसी भी विधि से बनाया जा सकता है।

प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला मे इसे निर्जल कैलसियम ऐसीटेट के आसवन से बनाते है।

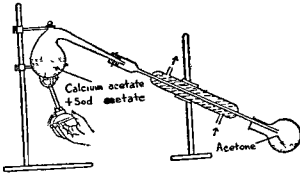
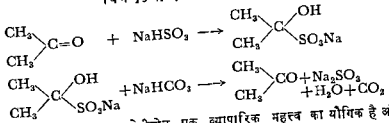
$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C=O+CaCO_3$$

चित्र 15'4 मे दिखाये अनुसार रिटॉर्ट म बराबर मात्रा मे कैलसियम ऐसीटेट और सोडियम ऐसीटेट को लेकर उसे सघनित्र और ग्राहक से जोड देते हैं। रिटॉर्ट को धीरे-धीरे गर्म करने से ऐसीटोन आसुत होता है।

इसे शुद्ध करने के लिए इसमे सोडियम बाइसल्फाइट मिलाकर हिलाते हैं जिससे सोडियम बाइसल्फाइट यौगिक के क्रिस्टल पृथक् हो जाते हैं। इन क्रिस्टलो को सोडियम बाइकार्बोनेट के संतृप्त विलयन के साथ आसवन (ऐसीटोन का क्वथनांक 56° सें० है) करते हैं और 54° से 58° सें० के बीच आसुत एकत्रित करते है।

एकत्रित ऐसीटोन के जलीय विलयन का निर्जल $CaCl_2$ से सुखाकर पुनः आसवन करते है।

चित्र 15 4. ऐसीटोन का बनना

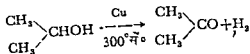
$$(CH_3)_2C{=}O + NaHSO_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)SO_3Na$$

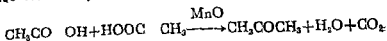
$$(CH_3)_2C(OH)SO_3Na + NaHCO_3 \longrightarrow (CH_3)_2CO + Na_2SO_3 + H_2O + CO_2$$

औद्योगिक विधियां—ऐसीटोन एक व्यापारिक महत्त्व का यौगिक है और निम्न विधियो द्वारा वृहत्‌मान मात्रा मे तैयार किया जाता है।

(1) **लकड़ी के भजक आसवन** (Destructive distillation) **से**—इसका वर्णन पहले ही मोनोहाइड्रिक ऐल्कोहॉल्स के अध्याय मे किया जा चुका है। वैसे इस विधि से ऐसीटोन अब नही बनाया जाता है।

(2) **स्टार्च-युक्त पदार्थों के किण्वन** (Fermentation) **से**—वायु की अनुपस्थिति मे स्टार्च-युक्त पदार्थो जैसे आलू, मक्का आदि को फर्नबाक बासिलस (Fernbach, Bacillus) लगभग 30—35° सें० पर मिलाया जाता है। किण्वन द्वारा ऐसीटोन, नॉर्मल ब्यूटिल ऐल्कोहॉल और एथिल ऐल्कोहॉल क्रमशः 3 : 6 . 1 के अनुपात मे बनते है। ऐसीटोन की प्राप्ति 15-20 प्रतिशत होती है जिसे ऐल्कोहॉल्स से आंशिक आसवन द्वारा पृथक कर लिया जाता है।

(3) **आइसप्रोपिल ऐल्कोहॉल के वाष्प को 300° सें० पर प्राप्त तांबे पर से प्रवाहित करने से**—

$$(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[300^\circ \text{सें०}]{Cu} (CH_3)_2CO + H_2$$

(4) 300° से 400° सें० तक गर्म किये गये कैल्सियम ऑक्साइड या मैंगनस ऑक्साइड उत्प्रेरक पर ऐसीटिक अम्ल की वाष्प प्रवाहित करने से—

$$CH_3CO\ OH + HOOC\ CH_3 \xrightarrow{MnO} CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2$$

गुण भौतिक—यह रंगहीन, मधुर गंध युक्त, ज्वलनशील द्रव है। इसका क्वथनांक 56° स० है। जल में यह हर मात्रा में विलेय है। यह एक महत्वपूर्ण विलायक है।

रासायनिक—इसके रासायनिक गुण, एल्डिहाइड तथा कीटोन के सामान्य गुणों के साथ दिए जा चुके हैं।

उपयोग—इसके निम्न उपयोग है—

(अ) वार्निश, नाखून-पॉलिश और कृत्रिम रेशम बनाने में।

(ब) ऐसीटिक एनाहाइड्राइड के उत्पादन म।

(स) क्लोराफॉर्म, आयोडोफॉर्म बनाने में।

(द) साश्लेषिक रबड बनाने तथा विलायक के रूप मे।

पुनरावर्तन

ऐल्डिहाइड तथा कीटोन बनाने की विधिया—

(1) ऐल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से—प्राथमिक एल्कोहॉल तथा द्वितीयक एल्कोहॉल के ऑक्सीकरण से क्रमश: ऐल्डिहाइड तथा कीटोन प्राप्त होते हैं।

(2) **वसीय अम्लों के Ca या Ba लवणों के शुष्क आसवन से—**

(अ) जब वसीय अम्लो के Ca या Ba लवणो को Ca या Ba फार्मेट के साथ आसुत करते हैं तब अनुरूप ऐल्डिहाइड बनते है। जैसे कैल्सियम एसीटट तथा कैल्सियम फार्मेट को आसुत करने पर ऐसेट ऐल्डिहाइड मिलता है।

(ब) केवल फार्मिक अम्ल के Ca या Ba लवण को गम करने पर फार्म-ऐल्डिहाइड मिलता है।

(स) जब वसीय अम्लो के Ca या Ba लवणो का शुष्क आसवन किया जाता है तब कीटोन्स बनते हैं। जैसे कैल्सियम ऐसीटेट का शुष्क आसवन करने पर ऐसीटोन मिलता है।

(3) **ऐल्कोहॉल के उत्प्रेरक विहाइड्रोजनीकरण से**—जब प्राथमिक ऐल्कोहॉल की वाष्प को तप्त तांबे (300° सें०) पर प्रवाहित करने पर ऐल्डिहाइड बनते है जबकि द्वितीयक ऐल्कोहॉल कीटोन बनाते हैं।

(4) **डाइहैलाइडो के जल-अपघटन से**—(अ) पैराफिनो के ऐसे डाइहैलाइड, जिसमे दोनो हैलोजेन परमाणु अन्तस्थ कार्बन परमाणु पर स्थित होते हैं, का जब जल-अपघटन किया जाता है तो ऐल्डिहाइड्स प्राप्त होते हैं।

(ब) और जब यही हैलोजेन परमाणु किसी बीच वाले कार्बन परमाणु पर स्थित होते है, तो ऐसे पैराफिन डाइहैलाइडो के जल-अपघटन से कीटोन्स मिलते हे।

ऐल्डिहाइड्स तथा कीटोन्स के गुण—

ऐल्डिहाइड्स तथा कीटोन्स के रासायनिक गुणो मे काफी समान्ता होती है। समानता का कारण यही है कि दोनो प्रकार के यौगिको मे कार्बोनिल मूलक ($>C=O$) उपस्थित होता है।

फॉर्मऐल्डिहाइड, ऐसेटऐल्डिहाइड तथा ऐसीटोन के रासायनिक गुणो के तुलनात्मक अध्ययन के लिए आगे के पृष्ठो पर एक सारणी दी जा रही है।

सारणी 15·1. HCHO, CH_3CHO तथा CH_3COCH_3 की समान तथा असमान रासायनिक अभिक्रियाएँ

अभिक्रियाएँ	HCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3
1. ऑक्सीकरण—			
(अ) फेलिंग विलयन	फेलिंग विलयन को अपचित करता है।	फेलिंग विलयन को अपचित करता है।	फेलिंग विलयन तथा टौलन अभिकर्मक के साथ कोई क्रिया नहीं होती।
(ब) टौलन-अभिकर्मक	टौलन अभिकर्मक को अपचित करता है।	यह भी टौलन अभिकर्मक का अपचयन करता है।	
(स) अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$	अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$ का अपचयन करके HCOOH बनाता है।	अम्लीकृत $K_2Cr_2O_7$ का अपचयन करके CH_3COOH मिलता है।	यह ऑक्सीकृत होकर $CH_3COOH + CO_2 + H_2O$ देता है।
2. अपचयन			
(अ) नवजात हाइड्रोजन + उत्प्रेरक	मेथिल ऐल्कोहॉल (प्राथमिक ऐल्कोहॉल) देता है।	एथिल ऐल्कोहॉल (प्राथमिक ऐल्कोहॉल) देता है।	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल (द्वितीयक ऐल्कोहॉल) देता है।
(ब) गर्म HI + P	यह मेथेन बनाता है।	यह एथेन बनाता है।	यह प्रोपेन बनाता है।

अभिक्रियाएँ	HCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3
3. योगात्मक क्रियाएँ			
(अ) HCN के साथ	सायनोहाइड्रिन बनाता है।	यह भी सायनोहाइड्रिन बनाता है।	यह भी सायनोहाइड्रिन बनाता है।
(ब) $NaHSO_3$ के साथ	बाइ-सल्फाइट यौगिक बनाता है।	बाइसल्फाइट यौगिक बनाता है।	बाइसल्फाइट यौगिक बनाता है।
(स) ग्रीन्यार अभिकर्मक (जैसे CH_3MgBr) के साथ क्रिया और फिर जल-अपघटन	एथिल ऐल्कोहॉल (प्राथमिक ऐल्कोहॉल) मिलता है।	आइसोप्रोपिल ऐल्कोहॉल (द्वितीयक ऐल्कोहॉल) मिलता है।	तृतीयक ब्यूटिल ऐल्कोहाल (तृतीयक ऐल्कोहॉल) प्राप्त होता है।
4. प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ			
(अ) NH_2OH	ऑक्सिम प्राप्त होता है।	ऑक्सिम प्राप्त होता है।	ऑक्सिम प्राप्त होता है।
(ब) NH_2NH_2	हाइड्राज़ोन बनता है।	हाइड्राजोन बनता है।	हाइड्राज़ोन बनता है।
(स) $C_6H_5NHNH_2$	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।	फेनिलहाइड्राजोन प्राप्त होता है।
(द) $NH_2NHCONH_2$	सेमीकार्बाज़ोन बनता है।	सेमीकार्बाज़ोन बनता है।	सेमीकार्बाजोन बनता है।
5. क्लोरीन से अभिक्रिया	कोई क्रिया नहीं होती।	ट्राइक्लोरो ऐसेट-ऐल्डिहाइड बनता है।	ट्राइक्लोरो ऐसीटोन बनता है।

अभिक्रिया	HCHO	CH_3CHO	CH_3COCH_3
6 अमोनिया से अभिक्रिया	यूरोट्रोपीन बनता है।	ऐसेटऐल्डिहाइड अमोनिया, यौगिक बनता है।	डाइऐसीटोनिल अमोनिया बनता है।
7 NaOH के साथ अभिक्रिया	सोडियम फार्मेट तथा मेथिल ऐल्कोहॉल बनता है (कनिजारो अभिक्रिया)।	पीला रेजिनी पदार्थ मिलता है।	कोई क्रिया नही होती।
8 ऐल्डोल संघनन	कोई क्रिया नही होती।	एल्डॉल बनता है।	ऐल्डॉल की तरह संघनन करके डाइ-ऐसीटोनिल ऐल्कोहॉल बनाता है।
9 संघनन बहुलकीकरण	फिनोल के साथ संघनन कर साश्लेषिक रेजिन तथा बैकेलाइट बनाता है।	—	कई दशाओ मे संघनित होकर मेसिटिल ऑक्साइड, फोरोन तथा मेसिटिलीन बनाता है।
10 योगात्मक बहुलकीकरण	पैराफॉर्मऐल्डिहाइड तथा मेटा फार्मऐल्डिहाइड (चक्रीय) मिलते है।	पैराऐल्डिहाइड (चक्रीय) तथा मेटा ऐल्डिहाइड प्राप्त होते है।	कोई क्रिया नही होती।

प्रश्न

1. "ऐल्केनैल तथा ऐल्केनोन" से आप क्या समझते है ? ऐथेनैल तथा प्रोपेनोन के उदाहरण लेते हुए कार्बोनिल समूह की पांच प्ररूपी अभिक्रियाएँ दीजिए।

2. कार्बोनिल समूह एक ध्रुवीय समूह होता है :

   (अ) इसका कौनसा सिरा धनात्मक होगा ? फॉर्मऐल्डिहाइड तथा ऐसीटोन के उदाहरण लेते हुए निम्नलिखित की दो-दो अभिक्रियाएँ दीजिए .

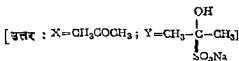
   (*i*) योगात्मक अभिक्रिया

   (*ii*) पहले योगात्मक अभिक्रिया, फिर उसके बाद जल के अणु का विलोपन

   (ब) फॉर्मऐल्डिहाइड तथा ऐसेट-ऐल्डिहाइड मे आप कैसे विभेद करेंगे ?

3. (अ) कार्बोनिल यौगिको पर नाभिक-स्नेही योगात्मक अभिक्रिया मे आप क्या समझते हैं ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए।

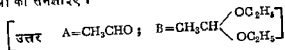
   (ब) एक जल विलेय कार्बनिक द्रव, X का वाष्प घनत्व 29 है। X न तो सोडियम धातु से हाइड्रोजन निकालता है और न शिफ अभिकर्मक से कोई रंग देता है। यह सोडियम बाइसल्फाइट से एक योगोत्पाद, Y बनाता है तथा आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है। X तथा Y की संरचनाओं का विवेचन कीजिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए।

   [**उत्तर** : $X = CH_3COCH_3$; $Y = CH_3-\underset{SO_3Na}{\overset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$]

4. (अ) ऐल्डिहाइड तथा कीटोन मे आप कैसे विभेद करेंगे ? तीन परीक्षण दीजिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए।

   (ब) एक कार्बनिक यौगिक (A) में C, H तथा O है, तथा उसका वाष्प घनत्व 22 है। यह रजत दर्पण परीक्षण भी देता है। A की क्रिया एथेनॉल के आधिक्य से कराने पर B बनता है जो कि अम्ल के साथ उबालने पर पुनः A मे परिवर्तित हो जाता है।

A का पश्चवाहन क्षार के सान्द्र विलयन के साथ करने पर एक रेज़िनी द्रव्य प्राप्त होता है।

A तथा B की संरचनाएँ लिखिए तथा सन्निहित अभिक्रियाओं को समझाइए।

[उत्तर $A=CH_3CHO$; $B=CH_3CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$]

5 निम्नलिखित पर सक्षिप्त टिप्पणिया लिखिए —

(अ) कैनिज़ारो अभिक्रिया (ब) ऐल्डोल सघनन

(स) ऐसीटैल तथा कीटैल (द) फेलिंग परीक्षण

6. (अ) फॉर्मऐल्डिहाइड बनाने की विधि का वर्णन करो। उपकरण का रेखाचित्र दो।

(ब) फॉर्म-ऐल्डिहाइड के गुणो की ऐसीटोन के गुणो से तुलना करो।

7 ऐसेट-ऐल्डिहाइड के बनाने की विधि का वर्णन करो। इसकी क्रिया—

(अ) फेनिल हाइड्रेज़िन,

(ब) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड,

(स) ऐल्कोहॉल, से कैसे होती है ? किन परीक्षणो द्वारा फॉर्मऐल्डिहाइड तथा ऐसीटोन मे विभेद करोगे ?

8. (अ) ऐसीटोन के बनाने की एक विधि तथा पाच प्रमुख गुणो का वर्णन करो।

(ब) एक जल मे विलेय यौगिक सोडियम धातु से हाइड्रोजन नही देता है और न ही यौगिक शिफ-अभिकर्मक से कोई रग देता है परन्तु $NaHSO_3$ से यह अभिक्रिया करता है। यह यौगिक आयोडोफॉर्म परीक्षण भी देता है। इस यौगिक की सरचना दो।

9 कार्बनिक रसायन मे निम्नलिखित अभिकर्मक किस कार्य के लि साधारणत: प्रयुक्त किये जाते हैं—

(i) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड (ii) फेनिल हाइड्रेजिन

(iii) ऐल्कोहॉली पोटाश (iv) फेलिंग विलयन

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

10. निम्न अभिक्रियाओ की क्रियाविधि समझाइए —

(i) ऐसेट-ऐल्डिहाइड और अमोनिया की क्रिया।

(ii) ऐसीटोन और HCN की क्रिया।

(iii) फॉर्मऐल्डिहाइड और $NaHSO_3$ की क्रिया।

(iv) फॉर्मऐल्डिहाइड और CH_3MgI की क्रिया।

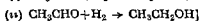
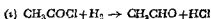
11 (अ) ऐसीटोन HCN के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है, एथिल ऐसीटेट नही। ऐसा क्यो होता है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

(ब) निम्नलिखित यौगिको मे कौन-कौन से यौगिक शीघ्रता से योगात्मक यौगिक बनाएँगे और क्यो, क्रमानुसार लिखो—
एसेट-ऐल्डिहाइड, ऐसीटोन, ट्राइक्लोरो ऐसेट ऐल्डिहाइड

12 बन्धन ऊर्जा को तालिका की सहायता से निम्न अभिक्रियाओ की $\triangle H$ निकालो और बताओ कि क्या ये क्रियाएँ सम्भव है ?

(i) $CH_3COCl + H_2 \rightarrow CH_3CHO + HCl$

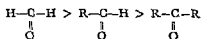
(ii) $CH_3CHO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$]

रोजेनमुण्ड विधि मे क्रिया (ii) क्यो नही होती ?

[संकेत—गणना करने पर अभिक्रिया (i) की $\triangle H = -16 \cdot 7$ कि० कै० और अभिक्रिया (ii) की $\triangle H = -14 \cdot 6$ कि० कै०। अत दोनों ही अभिक्रियाएँ सम्भव है। रोजेनमुण्ड विधि मे दूसरी क्रिया इसलिए नही होती कि उसमे $BaSO_4$ उत्प्रेरक विष का कार्य करता है।]

13. C=O बन्ध पर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक अभिक्रिया के बारे में आप क्या समझते है ? निम्न पदार्थों के साथ C=O बन्ध की क्रियाविधि समझाइए।

(अ) HCN, (ब) $NaHSO_3$ और (स) अमोनिया

14. (अ) निम्न यौगिको का क्रियाशीलता क्रम कैसे समझाओगे—

$$\underset{\underset{O}{\|}}{H-C-H} > \underset{\underset{O}{\|}}{R-C-H} > \underset{\underset{O}{\|}}{R-C-R}$$

(ब) निम्न म रिक्त स्थानों की पूर्ति कीजिए—

(i) कार्बोनिल समूह का ध्रुवण इस प्रकार होता है कि कार्बन पर आंशिक आवेश होता है और ऑक्सीजन पर ऋणात्मक।

(ii) कीटोन्स अपचयन पर ऐल्कोहॉल्स देते हैं।

(iii) कार्बोनिल मूलक मे न्यूक्लिओफिलिक आक्रमण परमाणु पर होता है।

(iv) कीटोन का साइनोहाइड्रिन बनाना एक अभिक्रिया है।

(v) जिन ऐल्डिहाइडस मे ऐल्फा हाइड्रोजन परमाणु उपस्थित होता है, वे • अभिक्रिया नही देंगे।

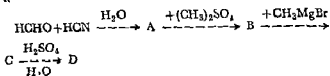
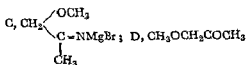
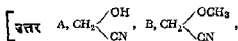
[उत्तर—(i) धनात्मक (ii) द्वितीयक (iii) कार्बन (iv) उत्क्रमणीय (v) कैनिजारो]

15 निम्न अभिक्रियाओ के क्रम मे A, B C, D यौगिको के सरचना सूत्र लिखो

$$HCHO + HCN \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow{+(CH_3)_2SO_4} B \xrightarrow{+CH_3MgBr} C \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} D$$

D का अणुसूत्र $C_4H_8O_2$ है।

[उत्तर A, $CH_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CN\end{matrix}$, B, $CH_2\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown CN\end{matrix}$,

C, $CH_2\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown C{=}NMgBr\end{matrix}$ (C पर CH_3) ; D, $CH_3OCH_2COCH_3$

16 (अ) वह कौन सा ऐल्डिहाइड है जिसके फनिल हाइड्राजोन व्युत्पन्न मे 20 9% नाइट्रोजन है ? (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972, राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) एक कार्बनिक द्रव्य जो टौलन अभिकर्मक को अपचित करता है, एक सेमीकार्बाजोन व्युत्पन्न जिसमे 36 47% नाइट्रोजन है, बनाता है। द्रव को पहचानो।

(सेमिकार्बाजॉइड—$H_2N\,NHCONH_2$)

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972, राज० पी०एम०टी०, 1975)

[सकेत—(अ) माना कि ऐल्डिहाइड का सूत्र RCHO है उसके फेनिल हाइड्राजोन का सूत्र $RCH{=}N\,NHC_6H_5$ होगा। यदि R का अणुभार x हो तो फनिल हाइड्राजोन मे नाइट्रोजन की प्रतिशतता $=\frac{28}{x+119}\times 100 = 20\,9$ या $x=15$। अत ऐल्डिहाइड CH_3CHO होगा।

(ब) चू कि द्रव टौलन अभिकर्मक को अपचित करता है अत वह ऐल्डिहाइड होगा। भाग (अ) की भांति प्रश्न को हल करने पर नाइट्रोजन की प्रतिशतता $=\frac{42}{x+86}\times 100=36\ 47$ जिससे कि $x=29\ 1$ अत ऐल्डिहाइड C_2H_5CHO होगा।]

17 (अ) उचित उदाहरणा सहित स्पष्ट रूप से समझाइए कि निम्नलिखित से ग्राप क्या निष्कर्ष निकालते हैं :—

(i) एक यौगिक हाइड्रॉक्सिल ऐमीन तथा फेनिल हाइड्रेजिन से क्रिया करता है परन्तु फेलिंग विलयन का अपचयन नही करता।

(ii) एक यौगिक जलीय KOH से अभिक्रिया करके ऐल्डिहाइड बनाता है।

(iii) एक यौगिक को फेलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर लाल अवक्षेप प्राप्त होता है।

(ब) निम्नलिखित की उपयोगिता दीजिए ;—

(i) बेयर अभिकर्मक, (ii) फेलिंग विलयन, (iii) फेनिल हाइड्रेजिन। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

18 निम्नलिखित परिवर्तन कैसे करोगे ?

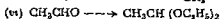
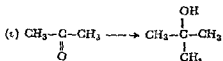
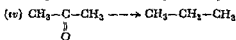
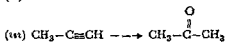
(i) एक ऐल्कीन से एक ऐल्डिहाइड

(ii) एक अम्ल से एक कीटोन

(iii) $CH_3-C\equiv CH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

(iv) $CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_3$

(v) $CH_3-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$

(vi) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH\ (OC_2H_5)_2$

19 (अ) निम्नलिखित अभिकर्मक कैसे बनाए जाते हैं तथा कार्बनिक रसायन में वे किस कार्य के लिए साधारणत प्रयुक्त किए जाते हैं —

(i) फेलिंग विलयन, (ii) शिफ अभिकर्मक, (iii) टौलन अभिकर्मक और (iv) बेयर अभिकर्मक ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976)

(ब) एक कार्बनिक यौगिक, जिसका वाष्प घनत्व 29 है, मे 62 06% कार्बन तथा 10 35% हाइड्रोजन है। यह यौगिक हाइड्रॉक्सिल ऐमीन से अभिक्रिया करके एक यौगिक देता है जिसमे 19 17% नाइट्रोजन है, पर अमोनिया से क्रिया करके योगात्मक यौगिक नहीं बनाता। बताइए कि यौगिक क्या है।

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

[उत्तर CH_3COCH_3, ऐसीटोन]

20 एक कार्बनिक यौगिक (X) मे C=16 27%, H=0 667%, Cl=72 02% उपस्थित है। यह फेलिंग विलयन को अपचित कर देता है तथा आक्सीकरण करने पर एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (Y) देता है जिसमे C=14 67% H=0 61%, Cl=65 1%। सोडा लाइम के साथ आसवन करने पर (Y) एक मीठी सुगन्ध वाला द्रव (Z) बनाता है जिसमे 89 12% क्लोरीन है।

(Z) को (X) से भी क्षार के साथ गरम करके प्राप्त किया जाता है।

(X), (Y) तथा (Z) के सरचनात्मक सूत्र क्या हैं ? अभिक्रियाओं को समीकरण सहित स्पष्ट कीजिए।

(राज० पी एम०टी०, 1977)

(उत्तर X=CCl_3CHO Y=CCl_3COOH, Z=$CHCl_3$)

21 (अ) निम्नलिखित क उदाहरण दीजिए —

(i) एक अभिक्रिया जिसम एक कार्बोनिल यौगिक एक ऐरोमैटिक यौगिक देता है।

(ii) मेथेनैल के अतिरिक्त एक अन्य ऐल्डिहाइड जो कैनिजारो अभिक्रिया देता है।

(iii) एक अभिक्रिया जिसमे एक ऐल्डिहाइड क्रोटानऐल्डिहाइड देता है।

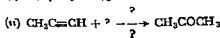
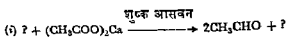
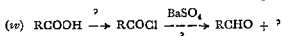
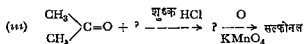
(iv) एक अभिक्रिया जिसमे एक युग्म बन्ध पर नाभिक स्नेही योग होता है।

(ब) निम्न अभिक्रिया अनुक्रमो में रिक्त स्थानो की पूर्ति कीजिए —

(i) $? + (CH_3COO)_2Ca \xrightarrow[?]{\text{शुष्क आसवन}} 2CH_3CHO + ?$

(ii) $CH_3C{\equiv}CH + ? \xrightarrow[?]{} CH_3COCH_3$

(iii) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=O + ? \xrightarrow{\text{शुष्क } HCl} ? \xrightarrow[KMnO_4]{O}$ सल्फोनल

(iv) $RCOOH \xrightarrow{?} RCOCl \xrightarrow[?]{BaSO_4} RCHO + ?$

22. (अ) निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखिए :—

(i) कैनिजारो अभिक्रिया (राज० पी०एम०टी०, 1977, 1978)

(ii) बहुलकीकरण अभिक्रिया (राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) समीकरण के साथ समझाइए कि आप ऐसेटलीन से ऐसेट-ऐल्डिहाइड कैसे बनाएँगे ।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) निम्नलिखित को स्पष्ट कीजिए —

(i) ऐसीटोन हाइड्रोजन साइआनाइड के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है जबकि एथिल ऐसीटेट नही ।

(ii) ऐसीटोन ऐसेटऐल्डिहाइड से कम सक्रिय है ।

(राज० पी०एम०टी, 1975)

(द) ऐसेटऐल्डिहाइड तथा ऐसीटोन के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

23. (अ) कार्बोनिल यौगिकों पर नाभिकस्नेही योगात्मक अभिक्रिया से आप क्या समझते है ? एक उपयुक्त उदाहरण द्वारा इस अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइए ।

(ब) निम्नलिखित के उदाहरण दीजिए —

(i) ऐल्डिहाइड और कीटोन मे विभेद करने का एक रासायनिक परीक्षण

(ii) एक योगात्मक बहुलकीकरण अभिक्रिया

(iii) एक योगात्मक सघनन क्रिया ।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

16

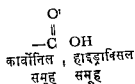
ऐल्केनाइक अम्ल (मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल या वसीय अम्ल)

(Alkanoic Acids)

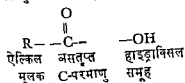
कार्बनिक अम्लो का विशिष्ट मूलक $—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ होता है। इसे कार्बो-क्सिल (carboxyl) मूलक कहते है।

यह कार्बोनिल (>C=O) व हाइड्राक्सिल (—OH) मूलको के योग से बनता है।

$$\overset{O}{\overset{\|}{—C}}\quad OH$$

कार्बोनिल , हाइड्राक्सिल
समूह समूह

कार्बनिक अम्लो मे, जिन्हे कार्बोक्सिलिक अम्ल कहते हैं, अम्ल का कारण —COOH समूह की ही उपस्थिति है। इनकी अभिक्रियाएँ मुख्यतया —COOH मूलक मे उपस्थित —OH समूस की ही अभिक्रियाएँ होती है। कार्बोक्सिलिक समूह मे कार्बोनिल समूह अपने प्रारूपिक (typical) अपने निकटवर्ती हाइड्राक्सिल (—OH) समूह की सक्रियता को बढा देता है। दूसरे गुण प्रकट नही करता है, लेकिन यह शब्दो मे "कार्बोक्सिलिक अम्ल मे अम्लता का कारण हाइड्रॉक्सिल समूह का असतृप्त C-परमाणु से सलग्नित होना माना जाता है।"

$$R—\ \overset{O}{\overset{\|}{—C—}}\quad —OH$$

ऐल्किल असतृप्त हाइड्राक्सिल
मूलक C-परमाणु समूह

सतृप्त मोनो-कर्बोक्सिलिक अम्लो को वसीय अम्ल भी कहते हैं। कारण कि इस श्रेणी के कुछ सदस्य (जैसे, पामिटिक अम्ल $C_{15}H_{31}COOH$ स्टिऐरिक अम्ल $C_{17}H_{35}COOH$ आदि) जातव वसा (Fats) तथा वनस्पति तेलो मे ग्लिसरॉइड्स

(glycerides) के रूप मे उपस्थित होते हैं। (ग्लिसराइड्स वे एस्टर होते हैं जो जल-अपघटन पर एक उत्पाद ग्लिसरॉल बनाते हैं।)

इनकी सजातीय श्रेणी का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n+1}COOH$ होता है।

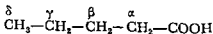
नामकरण—कार्बोक्सिलिक अम्लों का साधारणतया अपने मूल स्रोत, जिनके ये व्युत्पन्न ह, के अनुसार ही अर्थ-रहित (trivial) नाम होता है। उदाहरणार्थ, फॉर्मिक अम्ल आरम्भ मे लाल-चीटियो के आसवन से प्राप्त किया गया था। चीटियो को लैटिन मे **फॉर्माइका** (formica) कहते हैं। इसी प्रकार ऐसीटिक अम्ल सिरके से प्राप्त होता है, जिसको लैटिन मे **ऐसीटम** (acetum) कहते है।

नामकरण की आई०यू०पी०ए०सी० प्रणाली के अनुसार, इनके नामो के लिए संगत ऐल्केन्स के नाम मे अन्त मे अनुलग्न (e) ऑइक (oic) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

सारणी 16·1. कुछ प्रमुख कार्बोक्सिलिक अम्लों के नाम

अम्ल	अर्थ-रहित नाम	आई०यू०पी०ए०सी० नाम
$HCOOH$	फॉर्मिक अम्ल	मेथेनॉइक (Methanoic) अम्ल
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	एथेनॉइक (Ethanoic) अम्ल
$CH_3CH\ COOH$	प्रोपिऑनिक अम्ल	प्रोपेनॉइक (Propanoic) अम्ल
$CH_3CH_2CH_2COOH$	ब्यूटिरिक अम्ल	ब्यूटेनॉइक (Butanoic) अम्ल

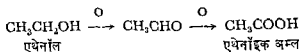
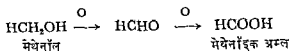
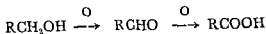
कार्बनिक अम्ल मे —COOH समूह ने जुडी हुई C-शृखला मे C-परमाणुओ के अभिनिर्धारण के लिए तथा उन पर प्रतिस्थापियों की स्थिति को स्पष्ट करने के लिए बहुधा उन्हे ग्रीक शब्द α, β, γ, δ, आदि से चिन्हित करते हैं। *कार्बोक्सिल समूह के निकटवर्ती सर्वप्रथम C-परमाणु को α-कार्बन परमाणु कहते* हैं, उससे दूसरे को β-कार्बन परमाणु कहते है। इसी प्रकार अन्यो को क्रमशः γ, δ, कार्बन परमाणु आदि कहते हैं। यथा,

$$\overset{\delta}{CH_3}-\overset{\gamma}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-COOH$$

बनाने की सामान्य विधियां—

(1) प्रायमिक ऐल्कोहॉल्स या ऐल्डिहाइड्स के ऑक्सीकरण द्वारा—प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स अथवा ऐल्डिहाइड्स क्षारीय $KMnO_4$ अथवा अम्लीय $K_2Cr_2O_7$ आदि से ऑक्सीकृत होकर वसीय अम्ल बनाते हैं।

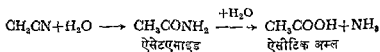
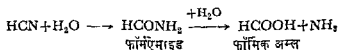
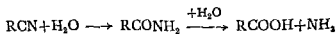
$$RCH_2OH \xrightarrow{O} RCHO \xrightarrow{O} RCOOH$$

$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{HCH_2OH} \xrightarrow{O} HCHO \xrightarrow{O} \underset{\text{मेथेनॉइक अम्ल}}{HCOOH}$$

$$\underset{\text{एथेनॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{O} CH_3CHO \xrightarrow{O} \underset{\text{एथेनॉइक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(2) **साइआनाइड्स के जल-अपघटन द्वारा**—जब HCN या ऐल्किल साइआनाइड्स का तनु अम्लो या क्षारो से जल-अपघटन करते है, तो कार्बोक्सिलिक अम्ल प्राप्त होते हैं। यह अभिक्रिया निम्नांकित पदो मे सम्पन्न होती है :—

$$RCN + H_2O \longrightarrow RCONH_2 \xrightarrow{+H_2O} RCOOH + NH_3$$

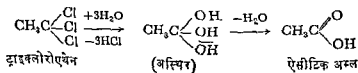
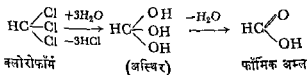
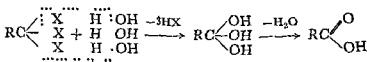
$$HCN + H_2O \longrightarrow \underset{\text{फॉर्मऐमाइड}}{HCONH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH} + NH_3$$

$$CH_3CN + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ऐसेटएमाइड}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + NH_3$$

नोट—उचित सावधानी रखी जाए तो ऐमाइडस पृथक् किए जा सकते हैं।

(3) **पैराफिन्स के ट्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्नो के जल-अपघटन द्वारा**—यदि ऐसे यौगिक जिनमे तीनो हैलोजेन परमाणु एक ही कार्बन से सलगित हो, तो ऐसे ट्राइ-हैलोजेन व्युत्पन्न तनु अम्ल या क्षारो से जल-अपघटित होकर अम्ल बनाते है। यह अभिक्रिया निम्नाकित पदो मे होती है :—

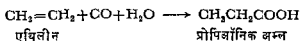
$$RC\begin{cases}X\\X\\X\end{cases} + \begin{matrix}H\cdot OH\\H\cdot OH\\H\cdot OH\end{matrix} \xrightarrow{-3HX} RC\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} RC\begin{cases}=O\\OH\end{cases}$$

$$\underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{HC\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}} \xrightarrow[-3HCl]{+3H_2O} \underset{\text{(अस्थिर)}}{HC\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HC\begin{cases}=O\\OH\end{cases}}$$

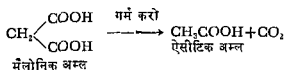
$$\underset{\text{ट्राइक्लोरोएथेन}}{CH_3C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}} \xrightarrow[-3HCl]{+3H_2O} \underset{\text{(अस्थिर)}}{CH_3C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3C\begin{cases}=O\\OH\end{cases}}$$

नोट—इस अभिक्रिया मे यह आवश्यक है कि तीनो हैलोजेन परमाणु एक ही C-परमाणु से जुड़े हो।

(4) **ऐल्कीन्स से**—वसीय अम्लो के निर्माण की अर्वाचीन विधि, ऐल्कीन, CO तथा जल वाष्प को अधिक दाब व 300°-400° सें० ताप पर, किसी उचित उत्प्रेरक जैसे फॉस्फोरिक अम्ल आदि की उपस्थिति मे गर्म करना है।

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH$$

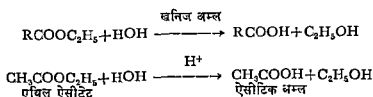
एथिलीन — प्रोपिऑनिक अम्ल

(5) **डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों को गर्म करने से**—यौगिक मे यदि एक ही C-परमाणु पर दो कार्बोक्सिलिक समूह जुड़े हो, तो वह कुछ अस्थिर होता है। अतः गर्म करने पर वह एक अणु CO_2 खोकर मोनो-कॉर्बोक्सिलिक अम्ल मे रूपान्तरित हो जाता है।

$$CH_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \xrightarrow{\text{गर्म करो}} CH_3COOH + CO_2$$

मैलोनिक अम्ल — ऐसीटिक अम्ल

(6) **एस्टरो के जल-अपघटन से**—यदि एस्टरो को तनु खनिज अम्लो से जल-अपघटित किया जाए तो वे मूल अम्ल व ऐल्कोहॉल मे रूपान्तरित हो जाते हैं।

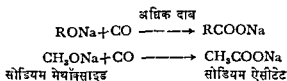
$$RCOOC_2H_5 + HOH \xrightarrow{\text{खनिज अम्ल}} RCOOH + C_2H_5OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

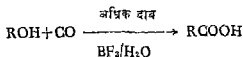
एथिल ऐसीटेट — ऐसीटिक अम्ल

(7) **सोडियम ऐल्कॉक्साइड्स को कार्बन मोनोऑक्साइड के साथ अधिक दाब पर गर्म करने से—**

$$RONa + CO \xrightarrow{\text{अधिक दाब}} RCOONa$$

$$CH_3ONa + CO \longrightarrow CH_3COONa$$

सोडियम मेथॉक्साइड — सोडियम ऐसीटेट

(8) **ऐल्कोहॉल से**—ऐल्कोहॉल्स को यदि 500 वायुमण्डल दाब व 130°-140° सें० पर CO के साथ गर्म किया जाय, तो अम्ल प्राप्त होते हैं।

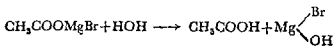
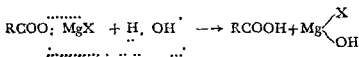
इस अभिक्रिया मे BF_3 तथा थोडी मात्रा मे जल उत्प्रेरक के रूप मे काम करते है।

$$ROH + CO \xrightarrow[BF_3/H_2O]{\text{अधिक दाब}} RCOOH$$

(9) **ग्रीन्यार अभिकर्मक से**—ग्रीन्यार अभिकर्मक और कार्बन डाइऑक्साइड की अभिक्रिया से प्राप्त उत्पादन का जल-अपघटन करने पर कार्बोक्सिलिक अम्ल बनता है। इस अभिक्रिया मे ग्रीन्यार अभिकर्मक एक कार्बेनियन की भांति कार्य करता है।

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCOOMgX$$

$$RCOO{:}\ MgX + H.\ OH \longrightarrow RCOOH + Mg\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$$

$$CH_3MgBr + CO_2 \longrightarrow CH_3COOMgBr$$

$$CH_3COOMgBr + HOH \longrightarrow CH_3COOH + Mg\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}$$

इस विधि से फॉर्मिक अम्ल नही बनाया जा सकता।

सामान्य गुण : भौतिक—ऐलिफैटिक अम्लो के प्रारम्भिक सदस्य, ब्यूटिरिक अम्ल तक, जल मे विलेय होते हैं। जलीय विलयन स्पष्ट रूप से अम्लीय होता है। उच्च सदस्य जल मे अविलेय होते हैं, लेकिन तनु क्षारीय विलयन मे शीघ्रता से घुल जाते हैं। उच्च सदस्यो के Na व K लवणो को साबुन कहते हैं।

आरम्भिक निम्न सदस्य रंगहीन, वाष्पशील, तीव्र गन्ध वाले द्रव है। इनसे आगे कुछ सदस्य तैलीय द्रव हैं, इनकी गन्ध सडे हुए मक्खन जैसी होती है। उच्च सदस्य (C_{10} से आगे) गन्धहीन क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ होते है।

अणुभार की वृद्धि के साथ इनका क्वथनांक बढता है, लेकिन ताप-सहता व अम्लीय गुण घटता है।

गलनांक—कुछ परिवर्तन दिखाते हैं। कार्बन परमाणु की सम संख्या रखने वाले अम्लो के गलनांक, उनके तुरन्त बाद कार्बन परमाणु की विषम संख्या रखने वाले अनुगामी अम्लो के गलनांक से अधिक होते है।

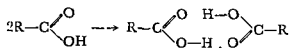
सारणी 16·2. कुछ कार्बोक्सिलिक अम्लों के गलनांक, क्वथनांक व वियोजन स्थिरांक

सूत्र	अम्लों के नाम	गलनांक °से०	क्वथनांक °सें०	वियोजन स्थिरांक $\times 10^5$ 25° सें० पर
$HCOOH$	फॉर्मिक अम्ल	8·6°	100 8°	21·4
CH_3COOH	ऐसीटिक अम्ल	16·7°	118°	1·85
C_2H_5COOH	प्रोपिऑनिक अम्ल	—22°	141°	1·3
C_3H_7COOH	ब्यूटिरिक अम्ल	—4·7°	168·5°	1·5
C_4H_9COOH	वैलेरिक अम्ल	—34·5°	187°	1·4
C_5H_{11} COOH	कैप्रॉइक अम्ल	—1·5°	202°	1 32

प्रथम तीन सदस्यो का आ०घ० एक से अधिक है लेकिन C_4 से आगे वाले सदस्यो का आ०घ० लगातार 0 8 तक स्थिर) घटता जाता है।

कार्बोक्सिलिक अम्लो में हाइड्रोजन बन्धन (Hydrogen bonding).

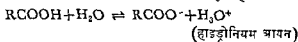
कार्बोक्सिलिक अम्ल प्रबल हाइड्रोजन बन्ध बनाते है और हाइड्रोजन बन्धन के कारण उनके उच्च क्वथनाक होते हैं। कार्बोक्सिलिक अम्लो मे द्वितयाणु (dimer) बनाने की प्रवृत्ति होती है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है—

$$2R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} \longrightarrow R-C\begin{matrix} \nearrow O \quad H-O \searrow \\ \searrow O-H \,.\, O \nearrow \end{matrix}C-R$$

एक द्वितीयक कार्बोक्सिलिक अम्ल

कार्बोक्सिलिक अम्लो का अम्लीय गुण और आयनन

कार्बोक्सिलिक अम्ल जल में निम्न प्रकार आयनित होते है :

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

(हाइड्रोनियम आयन)

इस प्रकार, साम्यावस्था पर,

$$K_a = \frac{[RCO\bar{O}]\,[H_3\overset{+}{O}]}{[RCOOH]}$$ (चूँकि जल की सान्द्रता स्थिर होती है)

साम्यस्थिरांक, Ka (a अम्ल के लिए) का मान 10^{-5} कोटि (order) का होता है। इससे स्पष्ट है कि अप्रतिस्थापित (unsubstituted) कार्बोक्सिलिक अम्ल दुर्बल अम्ल होते है जिनमे प्रोटॉन मोचन करने की बहुत कम प्रवृत्ति होती है। **अम्ल और बेस के विस्तृत अध्ययन के लिए अध्याय 4 देखो।** कुछ परमाणुओं या समूहो के प्रतिस्थापन से अम्लो का सामर्थ्य बढ जाता है। सामर्थ्यता पर प्रतिस्थापियो (substituents) के प्रभाव का वर्णन आगे किया गया है।

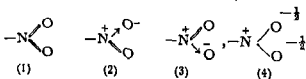
अनुनाद (Resonance)—मेथेन और अमोनिया जैसे अणुओं के लिए यह पाया गया है कि प्रयोगिक सम्भवन ऊष्मा (heat of formation) और उसके सैद्धान्तिक मान जो सामान्य सयोजी बन्धो की विभिन्न बन्धन ऊर्जाओ के योग से प्राप्त होता है, मे बहुत अच्छी समानता पाई जाती है।

जब प्रायोगिक और सैद्धान्तिक सम्भवन ऊर्जाएँ समान नही होती हैं, तब हम यह निष्कर्ष निकालते हैं कि अणु की निश्चित सरचना नहीं होती। सूक्ष्म मे हम यह कह सकते हैं कि जब कोई अणु दो या अधिक इलेक्ट्रॉनीय सूत्रो द्वारा, बिना इलेक्ट्रॉनीय सिद्धान्त का उल्लघन किए, प्रदर्शित किया जा सकता है, तो कोई एक सूत्र अणु का पर्याप्त वर्णन नही कर सकेगा। इसके गुणो को सभी सम्भव उचित सूत्रो के हाइब्रिड (सकर) द्वारा भली प्रकार दर्शाया जा सकता है। इस घटना को **अनुनाद (Resonance) या मध्यावयवता (Mesomerism)** कहते हैं। उन अणुओं, जोकि इस प्रभाव को दर्शाते है, के स्थायित्व मे अनुनाद का एक महत्वपूर्ण योगदान होता है।

अनुनाद के कुछ प्रमुख उदाहरण निम्न हैं :

(1) नाइट्रो वर्ग—इसकी सरचना निम्न सूत्रो द्वारा दी जा सकती है :

$$-N{\substack{\nearrow\!\!\!\!= O\\ \searrow\!\!\!\!= O}} \quad -\overset{+}{N}{\substack{\nearrow O^-\\ \searrow\!\!\!\!= O}} \quad -\overset{+}{N}{\substack{\nearrow\!\!\!\!= O\\ \searrow \overset{-}{O}}}, \quad -\overset{+}{N}{\substack{\nearrow O^{-\frac{1}{2}}\\ \searrow O^{-\frac{1}{2}}}}$$

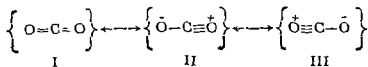
(1) (2) (3) (4)

प्रचलित दृष्टिकोण के अनुसार नाइट्रो वर्ग अनुनाद या मध्यावयवता की स्थिति मे होता है जिसकी कि वास्तविक इलेक्ट्रॉनीय व्यवस्था (2) व (3) चरम सूत्रो के मध्य दर्शायी जाती है। ये ही सूत्र उसके मुख्य सहयोगी रूप, जिन्हे **विधिविहित रूप** (Canonical forms) या **अनुनादी रूप** (Resonance forms) कहते हैं, होते हैं। वास्तविक सरचना (2) व (3) रूपो का **अनुनाद हाइब्रिड** होती है।

(2) **बेन्ज़ीन**—इसको पाँच या छ इलेक्ट्रॉनीय सूत्रों द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है, परन्तु उनमें से केवल दो ही मुख्य हैं। वास्तव में बेन्ज़ीन का सूत्र दो निम्न सम्भावित कैकुले सूत्रों के अनुनाद हाइब्रिड द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

$$\text{(Kekulé I)} \longleftrightarrow \text{(Kekulé II)}$$

अनुनाद, बन्ध आयाम (Bond lengths) को प्रभावित करता है। बेन्ज़ीन मे C—C बन्ध आयाम का प्रेक्षित मान 1·39 Å है, जोकि वास्तव मे एकल बन्ध (1·54Å) और द्विबन्ध (1·33Å) के बन्ध आयामो का लगभग औसत है।

(3) **कार्बन डाइऑक्साइड**—इसकी विभिन्न अनुनादी सरचनाएँ निम्न है :

$$\underset{\text{I}}{\left\{ O{=}C{=}O \right\}} \longleftrightarrow \underset{\text{II}}{\left\{ \bar{O}{-}C{\equiv}\overset{+}{O} \right\}} \longleftrightarrow \underset{\text{III}}{\left\{ \overset{+}{O}{\equiv}C{-}\bar{O} \right\}}$$

कार्बन डाइऑक्साइड के उपरोक्त किसी भी एक अणु के लिए सैद्धान्तिक बन्धन ऊर्जा का मान 350 कि० कैलोरी और प्रायोगिक मान 380 कि० कैलोरी आता है जिसमे 30 कि० कैलोरी प्रति मोल का अन्तर है। इसम O-O बन्ध की सैद्धान्तिक और प्रायोगिक बन्ध लम्बाइयो मे 0·36Å का अन्तर आता है। अत: कार्बन डाइऑक्साइड का अणु किसी एक सरचना (I, II या III) से निरूपित नही किया जा सकता। इसकी सरचना वास्तव मे इन तीनो अनुनादी सरचनाओ के बीच की होती है।

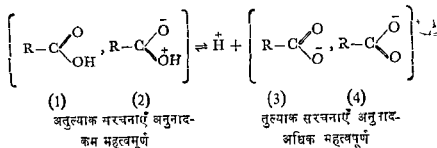
किसी अणु की वास्तविक ऊर्जा और सैद्धान्तिक ऊर्जा के मानो के अन्तर को अनुनाद ऊर्जा कहते हैं। यही ऊर्जा अणु के स्थायित्व का कारण होती है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि अनुनादी सरचनाओ का कोई भौतिक अस्तित्व नही होता है और उन्हे इसीलिए विलगित (isolate) नही किया जा सकता।

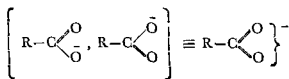
कार्बोक्सिलिक अम्ल और कार्बोक्सिलेट आयन मे अनुनाद—कार्बोक्सिलिक अम्ल और कार्बोक्सिलेट ऋणायन की सरचनाएँ क्रमश: 1, 2 और 3, 4 सूत्रों द्वारा प्रदर्शित की जा सकती हैं।

$$\left[R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}, R-C\begin{matrix} \nearrow \bar{O} \\ \searrow \overset{+}{O}H \end{matrix} \right] \rightleftharpoons \overset{+}{H} + \left[R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \bar{O} \end{matrix}, R-C\begin{matrix} \nearrow \bar{O} \\ \searrow O \end{matrix} \right]$$

(1) (2) — अतुल्याक मरचनाएँ अनुनाद-कम महत्वपूर्ण

(3) (4) — तुल्याक सरचनाएँ अनुनाद-अधिक महत्वपूर्ण

अम्ल की अपेक्षा कार्बोक्सिलेट ऋणायन की स्थायीकरण ऊर्जा (stabilisation energy) काफी अधिक होती है, क्योंकि कार्बोक्सिलट ऋणायन को ऊर्जा-युक्त तुल्याक मरचनाओ (3 और 4) का अनुनादी सकर (resonance hybrid) माना जा सकता है जबकि कार्बोक्सिलिक अम्ल दो अतुल्याक मरचनाओं (1 और 2) का सकर माना जाता है।

यदि (3) व (4) रूप सही है तो C=O बन्ध की ब घ लम्बाई 1 23Å (जैसा कि ऐल्डिहाइडस मे होती है) और C—O बन्ध की बन्ध लम्बाई 1 43Å जैसा कि इथर्स म होती है) होनी चाहिए। परन्तु यहा कावन ऑक्सीजन की बन्ध लम्बाई 1 28Å आती है जिसमे यह सिद्ध होता है कि कार्बोक्सिलेट आयन की रचना इन दोनो के बीच की है जिसे हम किसी विशिष्ट सरचना से निरूपित नही कर सकते है जैसा कि नीचे दिखाया गया है।

$$\left[R-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \bar{O} \end{matrix}, R-C\begin{matrix} \nearrow \bar{O} \\ \searrow O \end{matrix} \right] \equiv R-C\left\{\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{matrix}\right\}^{-}$$

अम्लता पर प्रतिस्थापियो का प्रभाव—

कार्बोक्सिलिक कावन के निकटवर्ती समूहो के प्रभाव का अम्ल सामर्थ्यता (strength) पर विशेष प्रभाव होता है। इसे प्राय: **प्रेरक प्रभाव** (inductive effect, I प्रभाव) कहते हैं। यदि प्रतिस्थापी अम्ल सामर्थ्यता बढाता है, तो उस प्रभाव को —I प्रभाव कहते हैं और यदि उससे अम्ल की सामर्थ्यता घटती है, तो उसे +I प्रभाव कहते है।

इलेक्ट्रॉन अलग करने वाले (electron withdrawing) प्रतिस्थापी समूह ऋण आवेश को फैला देते है और ऋणायन को स्थायी कर देत है। इलेक्ट्रान मुक्त करने वाले (electron releasing) प्रतिस्थापी समूह ऋण आवेश का और बढा देते हैं और ऐसा करने स ऋणायन अस्थायी हो जाता है और अम्लता घट जाती है।

अम्ल की सामथ्यता

$$E \leftarrow C \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\}^{-} \qquad E \rightarrow C \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\}^{-}$$

(I) (अम्ल की सामर्थ्यता वढाता है) (II) (अम्ल की सामर्थ्यता घटाता है)

(I) मे E इलेक्ट्रॉन्स को अपनी ओर खीचता है जिससे ऋणायन का स्थायीकरण हो जाता है और अम्ल की सामर्थ्यता वढ जाती है।

(II) मे E इलेक्ट्रॉन मुक्त करता है, जिससे ऋणायन अस्थायी हो जाता है और अम्न दुर्वल हो जाता है। ऐसीटिक अम्ल की सामर्थ्यता को मोनोक्लोरो, डाइक्लारा और ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्लो की सामथ्यताओ से तुलना करो। उनकी अम्ल सामर्थ्यता मे निम्न क्रम होता है

ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल > डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल > मोनो क्लोरो ऐसीटिक अम्ल > ऐसीटिक अम्ल

निम्न सारणी से प्रतिस्थापियो का अम्ल की सामर्थ्यता पर प्रभाव पता लग जाएगा।

सारणी 16 3 ऐसीटिक अम्ल व कुछ प्रतिस्थापित ऐसीटिक अम्लों के वियोजन स्थिराक

अम्ल	K_a
CH_3COOH, ऐसीटिक अम्ल	$1\ 76 \times 10^{-5}$
$ClCH_2COOH$, मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	155×10^{-5}
$Cl_2CHCOOH$, डाइक्लोरा ऐसीटिक अम्ल	5140×10^{-5}
Cl_3CCOOH, ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल	90000×10^{-5}
CH_3CH_2COOH, प्रोपिआनिक अम्ल	$1{\cdot}5 \times 10^{5}$

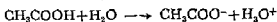
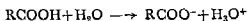
रासायनिक—कार्बोक्सिलिक अम्ल तीन प्रकार की अभिक्रियाएँ दिखात है।

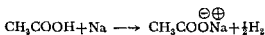
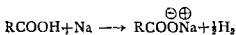
(अ) कार्बोनिल समूह के निकटवर्ती हाॅइड्राॅक्सिल समूह की अभिक्रियाएँ—

यद्यपि $O\!\!>\!\!C-OH$ समूह मे कार्बोनिल समूह लगभग अक्रिय ही रहता है, लेकिन यह अपनी उपस्थिति के कारण -OH समूह की सक्रियता बढा देता है।

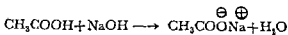
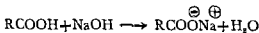
(1) जल की अभिक्रिया—खनिज अम्लो की तुलना मे ये अत्यन्त दुर्बल अम्ल है। लेकिन फिर भी अम्लो के विशिष्ट गुण प्रकट करने की दृष्टि मे पर्याप्त प्रबल होते है। प्रारम्भिक सदस्य जल मे विलेय होकर हाइड्राॅनियम आॅयन्स देते हैं।

$$RCOOH + H_2O \longrightarrow RCOO^- + H_3O^+$$

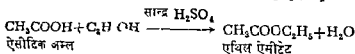
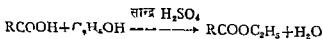
$$CH_3COOH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H_3O^+$$
ऐसीटिक अम्ल

(2) प्रबल घनविद्युती धातुओं से अभिक्रिया—इस अभिक्रिया मे लवण बनते हैं तथा हाइड्रोजन मुक्त होती है।

$$RCOOH + Na \longrightarrow RCO\overset{\ominus\oplus}{ONa} + \tfrac{1}{2}H_2$$

$$CH_3COOH + Na \longrightarrow CH_3CO\overset{\ominus\oplus}{ONa} + \tfrac{1}{2}H_2$$
ऐसीटिक अम्ल

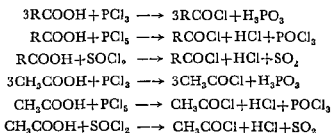
(3) क्षारो से अभिक्रिया—इस अभिक्रिया मे जल तथा लवण प्राप्त होते हैं।

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCO\overset{\ominus\ \oplus}{ONa} + H_2O$$

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3CO\overset{\ominus\ \oplus}{ONa} + H_2O$$
ऐसीटिक अम्ल सोडियम ऐसीटेट

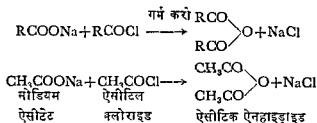
(4) ऐल्कोहाल्स के साथ अभिक्रिया—ये ऐल्कोहाॅल्स के साथ अभिक्रिया कर एस्टर्स बनाते है। साधारणतया एस्टरीकरण की गति अत्यन्त मन्द होती है लेकिन उत्प्रेरको के द्वारा बढ जाती है। प्रोटाॅनदाता, प्रबल निर्जलीकारक उत्तम उत्प्रेरक होते हैं, जैसे सान्द्र H_2SO_4, HCl आदि। एस्टरीकरण की *अभिक्रियाएँ उत्क्रमणीय* होती हैं।

$$RCOOH + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} RCOOC_2H_5 + H_2O$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
ऐसीटिक अम्ल एथिल ऐसीटेट

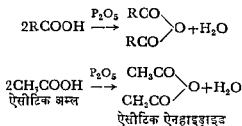
(5) **फॉस्फोरस हैलाइड्स व थायोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया**—अम्ल PCl_3, PCl_5 तथा थायोनिल क्लोराइड, $SOCl_2$ के साथ अभिक्रिया कर सगत ऐसिड क्लोराइड्स बनाते हैं।

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$
$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + HCl + POCl_3$$
$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + HCl + SO_2$$
$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3$$
$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl + HCl + POCl_3$$
$$CH_3COOH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3COCl + HCl + SO_2$$

(6) **ऐनहाइड्राइड्स का बनाना**—(*i*) जब किसी अम्ल का सोडियम लवण ऐसिड-क्लोराइड के साथ गर्म किया जाता है, तो ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।

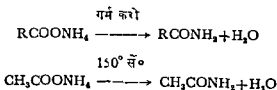
$$RCOONa + RCOCl \xrightarrow{\text{गर्म करो}} \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\!\!>\!O + NaCl$$

$$\underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa} + \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O} + NaCl$$

(*ii*) यदि अम्ल को प्रबल निर्जलीकारक जैसे P_2O_5 आदि से अभिकृत कराया जाए, तो भी ऐनहाइड्राइड्स प्राप्त होते हैं।

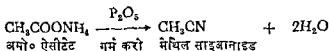
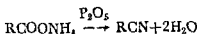
$$2RCOOH \xrightarrow{P_2O_5} \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

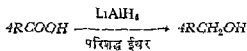
$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{2CH_3COOH} \xrightarrow{P_2O_5} \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O} + H_2O$$

(7) **ऐमाइड्स का बनाना**—यदि किसी कार्बोक्सिल अम्ल का अमोनियम लवण अधिक दाब व 150° से० पर गर्म किया जाए तो ऐमाइड बनता है।

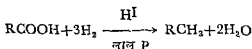
$$RCOONH_4 \xrightarrow{\text{गर्म करो}} RCONH_2 + H_2O$$

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{150^\circ \text{ सें०}} CH_3CONH_2 + H_2O$$

(8) **साइआनाइड्स का निर्माण**—यदि इन अम्लों के अमोनियम लवणों को P_2O_5 के साथ गर्म किया जाए, तो सगत साइआनाइड्स प्राप्त होते है ।

$$RCOONH_4 \xrightarrow{P_2O_5} RCN + 2H_2O$$

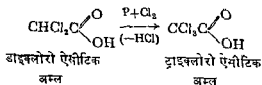
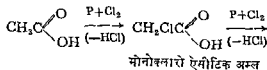
$$\underset{\text{अमो॰ ऐसीटेट}}{CH_3COONH_4} \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{P_2O_5} \underset{\text{मेथिल साइआनाइड}}{CH_3CN} + 2H_2O$$

(9) **अपचयन**—ऐल्डिहाइड्स तथा कीटोन्स की भांति कार्बोक्सिल समूह का कार्बोनिल ($>C=O$) समूह आसानी से अपचित नहीं किया जा सकता है। फिर भी अपचयन $LiAlH_4$ द्वारा किया जाए, तो वे अम्ल जिनमें चार या अधिक कार्बन परमाणुओं की शृखला होती है, प्राथमिक ऐल्कोहॉल्स म अपचित हो जाते है ।

$$4RCOOH \xrightarrow[\text{परिशुद्ध ईथर}]{LiAlH_4} 4RCH_2OH$$

लेकिन यदि अभिक्रिया थोडी मात्रा मे लाल फॉस्फोरस की उपस्थिति में सान्द्र HI के साथ अधिक दाब व ताप पर कराई जाय, तो पैराफिन्स प्राप्त होते हैं।

$$RCOOH + 3H_2 \xrightarrow[\text{लाल } P]{HI} RCH_3 + 2H_2O$$

(ब) ऐल्किल मूलकों से सम्बन्धित अभिक्रियाए—

(1) **हैलोजेनीकरण**—यदि फास्फोरस, आयोडीन आदि उत्प्रेरको की उपस्थिति मे कार्बोक्सिलिक अम्लो को क्लोरीन या ब्रोमीन मे अभिक्रिया कराई जाय, तो कार्बन पर उपस्थित सक्रियित (activated) हाइड्रोजन क्रमश क्लोरीन या ब्रोमीन परमाणुओं से प्रतिस्थापित होकर, मोनो, डाइ अथवा ट्राइ क्लोरो या ब्रोमो अम्ल बनाते हैं।

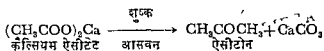
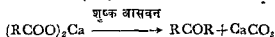
$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} \xrightarrow[(-HCl)]{P+Cl_2} \underset{\text{मोनोक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CH_2ClC\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}} \xrightarrow[(-HCl)]{P+Cl_2}$$

$$\underset{\text{डाइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CHCl_2C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}} \xrightarrow[(-HCl)]{P+Cl_2} \underset{\text{ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल}}{CCl_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}$$

इस अभिक्रिया को हेल-फोलार्ड जेलिस्की अभिक्रिया (Hell-Volhard Zelinsky reaction) कहते है ।

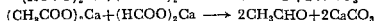
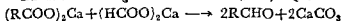
(स) आणविक अपघटन से सम्बन्धित अभिक्रियायें—

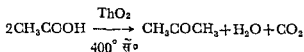
(1) ऐल्डिहाइड्स तथा कीटोन्स का बनना—(i) यदि कार्बोक्सिलिक अम्लों के कैल्सियम या बेरियम लवणो (फॉर्मेट्स के अतिरिक्त) का शुष्क आसवन किया जाय, तो कीटोन्स प्राप्त होते है ।

$$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} RCOR + CaCO_3$$

$$\underset{\text{कैल्सियम ऐसीटेट}}{(CH_3COO)_2Ca} \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} \underset{\text{ऐसीटोन}}{CH_3COCH_3} + CaCO_3$$

(ii) यदि कार्बोक्सिलिक अम्लो के Ca या Ba लवणो का उचित अनुपात मे Ca या Ba फार्मेट के साथ शुष्क आसवन किया जाए, तो ऐल्डिहाइडस प्राप्त होते है ।

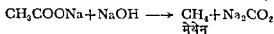
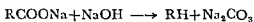
$$(RCOO)_2Ca + (HCOO)_2Ca \longrightarrow 2RCHO + 2CaCO_3$$

$$\underset{\text{कैल्सियम ऐसीटेट}}{(CH_3COO)_2Ca} + \underset{\text{कैल्सियम फार्मेट}}{(HCOO)_2Ca} \longrightarrow \underset{\text{ऐसेट-ऐल्डिहाइड}}{2CH_3CHO} + 2CaCO_3$$

फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त यदि अन्य वसीय अम्लो को ThO_2 (थोरियम ऑक्साइड) युक्त नली से 400° स० पर प्रवाहित किया जाए, तो कीटोन्स प्राप्त होते है ।

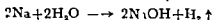
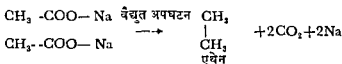
$$2CH_3COOH \xrightarrow[400^\circ \text{ से०}]{ThO_2} CH_3COCH_3 + H_2O + CO_2$$

(2) पैराफिन्स का बनना—

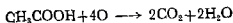
(i) यदि अम्लो के Na या K लवण सोडा लाइम के साथ तेजी से गर्म किए जाते है तो पैराफिन्स बनते हैं ।

$$RCOONa + NaOH \longrightarrow RH + Na_2CO_3$$

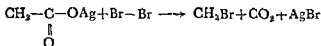
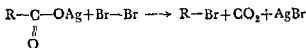
$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow \underset{\text{मेथेन}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

(ii) **कोल्बे (Kolbe) की विधि**—यदि वसीय अम्लो के Na, K आदि लवणो के सान्द्र विलयन का वैद्युत-अपघटन किया जाए, तो पैराफिन्स उत्पन्न होते है ।

$$\begin{matrix} CH_3\text{-}COO\text{—}Na \\ CH_3\text{-}COO\text{—}Na \end{matrix} \xrightarrow{\text{वैद्युत अपघटन}} \underset{\text{एथेन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} + 2CO_2 + 2Na$$

$$2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$

(3) ऑक्सीकरण—फॉर्मिक अम्ल के अतिरिक्त लगभग सभी वसीय अम्ल ऑक्सीकरण-सह (Resistant to Oxidation) होते हैं, लेकिन दीर्घकाल तक प्रबल ऑक्सीकारकों के साथ गर्म करने पर जल व CO_2 बनाते हैं।

$$CH_3COOH + 4O \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

(4) ऐल्किल हैलाइड्स का बनना—जब अम्ल के सिल्वर लवण को हैलोजेन के साथ गर्म किया जाता है तो ऐल्किल हैलाइड्स बनते हैं। इस क्रिया को हुन्सडिकर अभिक्रिया (Hunsdiecker Reaction) कहते हैं। इस अभिक्रिया की विशेषता यह है कि इसमे विकार्बोक्सिलीकरण और हैलोजेनीकरण साथ-साथ होता है। अभिक्रिया उच्च सजात को निम्न सजात में बदलने के लिए उपयोगी है।

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OAg + Br{-}Br \longrightarrow R{-}Br + CO_2 + AgBr$$

$$CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OAg + Br{-}Br \longrightarrow CH_3Br + CO_2 + AgBr$$

कार्बोक्सिल समूह का परीक्षण—कार्बनिक यौगिको मे $-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ समूह की उपस्थिति निम्नांकित परीक्षणों द्वारा पहचानी जाती है :—

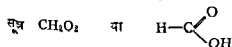
(1) इनका जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल कर देता है।

(2) अम्लों के जलीय विलयन मे $NaHCO_3$ मिलाने पर CO_2 निकलने के कारण तीव्र बुद्बुदन होती है।

(3) इन्हे C_2H_5OH व सान्द्र H_2SO_4 अम्ल के साथ गर्म करें तो एथिल एस्टर्स की फलो के समान (विशिष्ट—Characteristic) गंध उत्पन्न होती है।

व्यक्तिगत-सदस्य

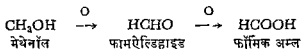
फॉर्मिक अम्ल, मेथेनॉइक अम्ल (Formic Acid or Methanoic Acid)

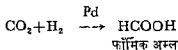
सूत्र CH_2O_2 या $H{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$

सर्वप्रथम यह अम्ल 1670 मे लाल चीटियो के आसवन से बनाया गया था। लैटिन भाषा मे चीटी को **फॉरमाइका** (Formica) कहते हैं, जिससे इसका नाम व्युत्पन्न है। चीटियो, शहद की मक्खियों आदि के काटने से जो जलन होती है वह इसीलिए कि त्वचा के अन्दर फॉर्मिक अम्ल प्रवेश कर जाता है। यह चीटियो, इल्ली (Caterpillar), चीड की फासो (Pine Needles) आदि मे प्राकृतिक रूप से होता

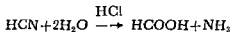
है। मूत्र तथा श्वसन (Respiration) में भी यह अल्पांश में बनता है। वसीय अम्लो की सजातीय श्रेणी का यह प्रथम सदस्य है।

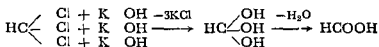
बनाने की विधियां—फॉर्मिक अम्ल निम्नाकित विधियो से बनाया जा सकता है

(1) *मेथेनॉल या फॉर्मऐल्डिहाइड के ऑक्सीकरण से*—

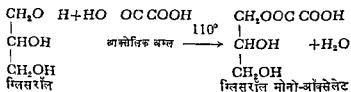
$$\underset{\text{मेथेनॉल}}{CH_3OH} \xrightarrow{O} \underset{\text{फामऐल्डिहाइड}}{HCHO} \xrightarrow{O} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

(2) **पैलेडियम कज्जल (Palladium Black) की उपस्थिति मे CO_2 के H_2 द्वारा अपचयन से—**

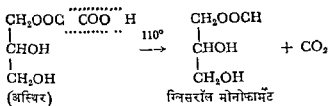
$$CO_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

(3) **तनु खनिज अम्लो या क्षारों द्वारा हाइड्रोजन साइआनाइड के जल-अपघटन से—**

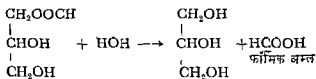
$$HCN + 2H_2O \xrightarrow{HCl} HCOOH + NH_3$$

(4) *क्लोरोफॉर्म या आयोडोफॉर्म के तनु जलीय या ऐल्कोहॉली क्षारो द्वारा* **जल-अपघटन से—**

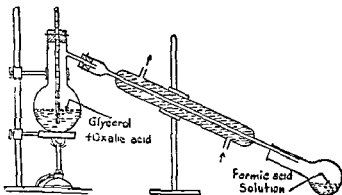
$$HC\begin{cases} Cl + K\ OH \\ Cl + K\ OH \\ Cl + K\ OH \end{cases} \xrightarrow{-3KCl} HC\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \xrightarrow{-H_2O} HCOOH$$

(5) *प्रयोगशाला विधि*—*प्रयोगशाला* मे यह ग्लिसरॉल तथा ऑक्सेलिक अम्ल मिश्रण को 100-110° सें० पर गर्म करने से प्राप्त होता है। अभिक्रिया निम्नांकित पदो मे होती है—

(अ) पहले ग्लिसरॉल व ऑक्सेलिक अम्ल परस्पर क्रिया कर ग्लिसरॉल मोनो-आक्सेलेट बनाते हैं। यह एक एस्टर होता है।

$$\underset{\text{ग्लिसरॉल}}{\begin{matrix} CH_2O\ H + HO\ OC\,COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} \xrightarrow[\text{आक्सेलिक अम्ल}]{110^\circ} \underset{\text{ग्लिसरॉल मोनो-ऑक्सेलेट}}{\begin{matrix} CH_2OOC\,COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}} + H_2O$$

(द) ग्लिसरॉल मोनो-ऑक्सेलेट 110° सें० पर अस्थिर होता है, अतः ऐच्छिक रूप से ग्लिसरॉल मोनो-फॉर्मेट (मोनो-फॉर्मिन) तथा CO_2 में अपघटित हो जाता है।

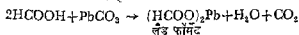
$$\begin{array}{l} CH_2OOC\,COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{(अस्थिर)} \end{array} \xrightarrow{110^\circ} \begin{array}{l} CH_2OOCH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{ग्लिसरॉल मोनोफार्मेट} \end{array} + CO_2$$

(स) जब CO_2 निकलना बन्द हो जाता है तब परिणामी विलयन में ऑक्सेलिक अम्ल, $(COOH)_2\ 2H_2O$ के क्रिस्टल्स डाले जाते हैं। फलतः, ग्लिसरॉल मोनो-फॉर्मेट का जल-अपघटन (क्रिस्टलन जल द्वारा) हो जाता है तथा ग्लिसरॉल और फॉर्मिक अम्ल प्राप्त होता है।

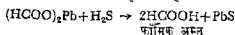
$$\begin{array}{l} CH_2OOCH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + HOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

फॉर्मिक-अम्ल का आसवन कर लेते हैं तथा पुनरुत्पन्न ग्लिसरॉल ऑक्सेलिक अम्ल की नई मात्रा से पुनः अभिक्रिया करता है। इस प्रकार प्रक्रम लगातार चलता रहता है। उपरोक्त अभिक्रिया से स्पष्ट है कि ऑक्सेलिक अम्ल के फॉर्मिक अम्ल तथा CO_2 में रूपान्तर में ग्लिसरॉल उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।

उपकरण-चित्र तथा प्रायोगिक विस्तार नीचे दिए गए हैं—

चित्र 16.1. फॉर्मिक अम्ल बनाना

एक आसवन फ्लास्क में लगभग 40 मिली ग्लिसरॉल तथा 35 ग्राम क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल लेते हैं। यह फ्लास्क चित्र 16·1 में दिखाए अनुसार लीबिग संघनित्र तथा ग्राही पात्र से सम्बन्धित होता है। आसवन फ्लास्क में एक तापमापी लगा होता है जिसका बल्ब ग्लिसरॉल में डूबा रहता है। फ्लास्क को 110° सें० पर गर्म करते हैं। जब CO_2 के बुलबुले निकलना कम हो जाएँ तो इसे ठण्डा करके इसमें 35 ग्राम क्रिस्टलीय ऑक्सेलिक अम्ल और डाल कर, पुन: गर्म (110° सें० पर) करते है। फॉर्मिक अम्ल और जल का मिश्रण आसुत के रूप में ग्राही पात्र में एकत्रित हो जाता है।

निर्जल (Anhydrous) **फॉर्मिक अम्ल**—फॉर्मिक अम्ल का क्वथनांक लगभग 100·8° सें० तथा जल का 100° सें० होता है। अत:, उपरोक्त विधि से प्राप्त फॉर्मिक अम्ल के जलीय मिश्रण को प्रभाजी आसवन से पृथक् नहीं किया जा सकता है। अत: निर्जल फॉर्मिक अम्ल प्राप्त करने के लिए फॉर्मिक अम्ल के जलीय विलयन को लिथार्ज (मुर्दासंख—Litharge) या लैड कार्बोनेट से उदासीन करके लैड फॉर्मेट के क्रिस्टल प्राप्त कर लेते हैं।

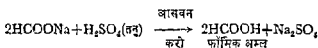
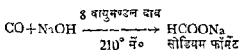
$$2HCOOH + PbCO_3 \rightarrow \underset{\text{लैड फॉर्मेट}}{(HCOO)_2Pb} + H_2O + CO_2$$

इन क्रिस्टल को सुखाते है तथा H_2S के प्रवाह में 100° से० पर गर्म करते हैं जिससे निर्जल फॉर्मिक अम्ल आसवित हो जाता है।

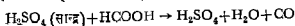
$$(HCOO)_2Pb + H_2S \rightarrow \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{2HCOOH} + PbS$$

लेकिन इस प्रकार प्राप्त HCOOH मे अभी भी अल्पमात्रा में H_2S की अशुद्धि होती है। अत: इसे H_2S की अशुद्धि से मुक्त करने के लिए, थोड़ा-सा शुष्क लैड फॉर्मेट डालकर पुन: आसवित कर लेते है। इस प्रकार शुद्ध निर्जल फॉर्मिक अम्ल प्राप्त होता है।

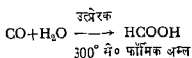
वृहत्मान-निर्माण—फॉर्मिक अम्ल का निर्माण निम्नांकित विधियों से किया जाता है :

(1) कार्बन मोनॉक्साइड को लगभग 8 वायुमण्डल दाब, तथा 210° सें० पर सोडियम हाइड्रॉक्साइड पर प्रवाहित करने से सोडियम फॉर्मेट लवण बन जाता है, जिसे तनु H_2SO_4 के साथ आसवित करके फॉर्मिक अम्ल प्राप्त कर लेते हैं।

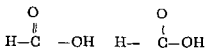
$$CO + NaOH \xrightarrow[\text{210° सें०}]{\text{8 वायुमण्डल दाब}} \underset{\text{सोडियम फॉर्मेट}}{HCOONa}$$

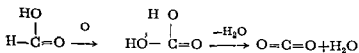
$$2HCOONa + H_2SO_4(\text{तनु}) \xrightarrow[\text{करो}]{\text{आसवन}} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{2HCOOH} + Na_2SO_4$$

सान्द्र H_2SO_4 फार्मिक-अम्ल को CO तथा जल मे अपघटित कर देता है, अत यह काम मे नही लिया जाता है।

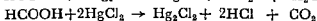
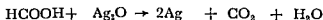
$$H_2SO_4 \text{ (सान्द्र)} + HCOOH \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + CO$$

(2) कार्बन मोनॉक्साइड तथा जल वाष्प का 250°—350° स० तथा अधिक दाब पर किसी धात्विक-ऑक्साइड (उत्प्रेरक) पर प्रवाहित करने से भी फॉर्मिक अम्ल बन जाता है।

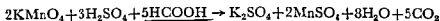
$$CO + H_2O \xrightarrow[300^\circ \text{ सें०}]{\text{उत्प्रेरक}} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{HCOOH}$$

गुण भौतिक—यह रगीन, आर्द्रताग्राही द्रव है। क्वथनाक 100 8° सें० है। इसमे तीखी व उत्तेजक गन्ध होती है। जल मे सर्वांशो मे विलय है। त्वचा पर यह फफोले कर देता है।

रासायनिक—फॉर्मिक अम्ल मे कोई ऐल्किल मूलक नही है। इस गुण मे यह अन्य वसीय अम्लो से भिन्न है जिनमे सबमे ऐल्किल मूलक होते हैं। इस अम्ल मे —COOH समूह अन्य वसीय अम्लो के विपरीत ऐल्किल मूलक के स्थान पर हाइड्रोजन से सलगित होता है। इस विलक्षणता के कारण फॉर्मिक अम्ल मे **'अम्ल तथा ऐल्डिहाइड'** दोनो की ही मिश्र सरचना होती है।

$$\underset{\text{ऐल्डिहाइड समूह}}{H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}} \quad -OH \qquad H- \quad \underset{\text{कार्बोक्सिल समूह}}{\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH}$$

(1) ऑक्सीकरण—ऐल्डिहाइडी अभिलाक्षणिक गुण के कारण, यह शीघ्र जल तथा CO_2 मे ऑक्सीकृत हो जाता है।

$$H-\overset{HO}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{O} \underset{\text{(अस्थिर)}}{HO-\overset{H\ O}{\overset{|}{C}}=O} \xrightarrow{-H_2O} O=C=O + H_2O$$

(2) अपचायक के रूप मे—ऐल्डिहाइडी समूह (—CHO) की उपस्थिति के कारण फार्मिक अम्ल टोलन अभिकमक, तथा अनक भारी धातुओ के लवणो को अपचित कर देता है, अर्थात् मर्क्यूरिक क्लोराइड का मर्क्यूरस क्लोराइड मे अपचित कर दता है।

$$HCOOH + Ag_2O \rightarrow 2Ag + CO_2 + H_2O$$
$$HCOOH + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HCl + CO_2$$

यह $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ आदि ऑक्सीकारकों को भी अपचित कर देता है।

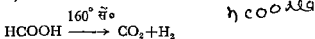
$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + \underline{5HCOOH} \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5CO_2$$

(3) **जीवाणुनाशी गुण**—फॉर्मऐल्डिहाइड के समान यह भी प्रबल जीवाणुनाशी है। इसका यह गुण इसमें उपस्थित ऐल्डिहाइड समूह के कारण है।

(4) **उच्च आयनन नियतांक** (High Ionisation Constant)—सजातीय श्रेणी के सदस्यों में इसकी अपवादनीय अम्लता (ऐसीटिक अम्ल से 12 गुनी अधिक —देखो सारणी 16·2) का कारण कार्बोक्सिल समूह में केवल एक हाइड्रोजन परमाणु का संलग्न होना (अर्थात् ऐल्किल समूह की अनुपस्थिति) माना जाता है।

यह ध्यान देने योग्य बात है कि जिन अम्लों का वियोजन स्थिरांक 1 से कम होता है, उन्हें दुर्बल अम्ल माना जाता है।

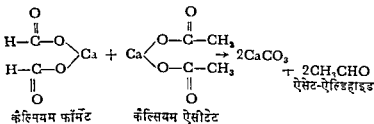
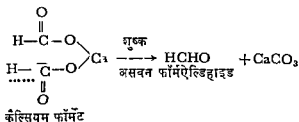
(5) **ताप का प्रभाव**—बन्द उपकरण में इसे 160° सें० से अधिक गर्म करने पर यह CO_2 तथा H_2 में अपघटित हो जाता है। इस प्रकार के अपघटन को, जिसमें —COOH समूह की CO_2 वियोजित हो जाती है, **विकार्बोक्सिलीकरण** (Decarboxylation) कहते हैं।

$$HCOOH \xrightarrow{160^\circ \text{ सें०}} CO_2 + H_2$$

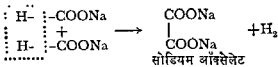
h coo ले

(6) **ऐल्डिहाइड्स का निर्माण**—यदि कैल्सियम-फॉर्मेट का स्वयं ही अथवा अन्य वसीय अम्लों के कैल्सियम या बेरियम लवणों के साथ शुष्क आसवन किया जाए, तो संगत ऐल्डिहाइड्स उत्पन्न होते हैं।

$$(HCOO)_2Ca \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} \underset{\text{फॉर्मऐल्डिहाइड}}{HCHO} + CaCO_3$$

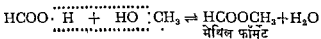
कैल्सियम फॉर्मेट

$$\underset{\text{कैल्सियम फॉर्मेट}}{(HCOO)_2Ca} + \underset{\text{कैल्सियम ऐसीटेट}}{Ca(OOC{-}CH_3)_2} \rightarrow 2CaCO_3 + \underset{\text{ऐसेट-ऐल्डिहाइड}}{2CH_3CHO}$$

(7) **ऐल्कली-ऑक्सेलेट्स का निर्माण**—यदि फॉर्मिक अम्ल के Na य K लवणो को 360° सें० पर शीघ्रता से गर्म किया जाए, तो Na या K-फॉर्मेट के दो अणुओ मे से प्रत्येक मे से एक हाइड्रोजन परमाणु वियोजित हो जाता है तथा परिणामस्वरूप सोडियम या पोटैशियम ऑक्सेलेट्स प्राप्त होते हैं।

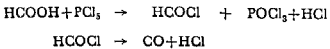
$$\begin{matrix} H- & -COONa \\ & + \\ H- & -COONa \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2$$

सोडियम ऑक्सेलेट

(8) **एस्टरीकरण**—ऐल्कोहॉल के साथ यह एस्टर्स बनाता है।

$$HCOO\cdot H + HO\cdot CH_3 \rightleftharpoons HCOOCH_3 + H_2O$$

मेथिल फॉर्मेट

(9) **PCl_5 से अभिक्रिया**—यह PCl_5 से अभिक्रिया कर फॉर्मिल-क्लोराइड बनाता है। लेकिन यह अस्थिर होने के कारण शीघ्र ही CO तथा HCl में अपघटित हो जाता है।

$$HCOOH + PCl_5 \rightarrow HCOCl + POCl_3 + HCl$$

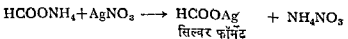
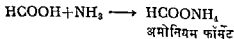
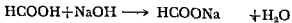
$$HCOCl \rightarrow CO + HCl$$

(10) **लवणों का बनाना**—(अ) यदि फॉर्मिक अम्ल को ऐल्कली हाइड्रॉक्साइड्स या कार्बोनेट्स के साथ उदासीन किया जाए तो ऐल्कली-फॉर्मेट्स प्राप्त होते हैं। सिल्वर लवण बनाने के लिए अमोनिया द्वारा उदासीन विलयन मे $AgNO_3$ विलयन मिलाया जाता है।

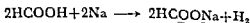
$$HCOOH + NaOH \longrightarrow HCOONa + H_2O$$

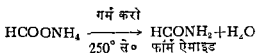
$$HCOOH + NH_3 \longrightarrow HCOONH_4$$

अमोनियम फॉर्मेट

$$HCOONH_4 + AgNO_3 \longrightarrow HCOOAg + NH_4NO_3$$

सिल्वर फॉर्मेट

(ब) प्रबल धन-विद्युती धातु जैसे Na आदि फॉर्मिक अम्ल के साथ क्रिया कर लवण-निर्माण के साथ हाइड्रोजन मुक्त करते हैं।

$$2HCOOH + 2Na \longrightarrow 2HCOONa + H_2$$

(11) **ऐमाइडस का बनना**—यदि अमोनियम फॉर्मेट को तेजी से गर्म किया जाए तो यह अणु जल के विलोपन के साथ फॉर्म-ऐमाइड मे रूपान्तरित हो जाता है।

$$HCOONH_4 \xrightarrow[250° \text{ से०}]{\text{गर्म करो}} \underset{\text{फार्म ऐमाइड}}{HCONH_2} + H_2O$$

उपयोग—फॉर्मिक अम्ल निम्नांकित उपयोगो मे काम आता है:—

(*i*) खाल से बालो की सफाई मे।

(*ii*) रबड क्षीर (latex) के स्कन्दन (coagulation) तथा पुराने रबड के पुनरुत्पादन मे।

(*iii*) वस्त्रो के रगने तथा उनकी परिष्कृति मे।

(*iv*) रेज़िन्स तथा रक्षण लेपो (protective coatings) के निर्माण मे।

(*v*) अपचायक के रूप में।

(*vi*) पूतिरोधी (antiseptic) के रूप म।

(*vii*) गठिया (gout) तथा तंत्रिका-जलन (neuritis) की चिकित्सा के लिए औषधियो मे।

परीक्षण (*i*) **ताप का प्रभाव**—अकेले को ही गर्म करन पर CO_2 तथा H_2 गैसें प्राप्त होती हैं।

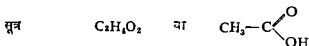
(*ii*) **सान्द्र H_2SO_4 से क्रिया**—परीक्षण नली मे यदि इसे सान्द्र H_2SO_4 के साथ गर्म करें, तो कार्बन मोनॉक्साइड गैस (CO) प्राप्त होती है जो कि जलने पर परीक्षण नली के मुह पर नीली ज्वाला के साथ जलती है।

(*iii*) **सिल्वर नाइट्रेट से क्रिया**—यदि फॉर्मिक अम्ल या अमोनियम फॉर्मेट मे $AgNO_3$ का विलयन मिलाया जाता है तो श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है जो गम करने पर राख जैसा भूरा (grey) हो जाता है।

(*iv*) **फेरिक क्लोराइड की क्रिया**—उदासीन फेरिक-क्लोराइड के साथ उदासीन अमोनियम-फॉर्मेट या फार्मिक अम्ल का विलयन लाल रग देता है।

(*v*) **मर्क्यूरिक क्लोराइड से क्रिया**—अम्ल या अमोनियम फॉर्मेट $HgCl_2$ के साथ श्वेत अवक्षेप देता है। यह अपक्षेप गर्म करने पर काला-भूरा (greyish black) हो जाता है।

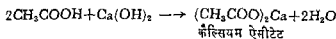
ऐसीटिक अम्ल, एथेनॉइक अम्ल (Acetic or Ethanoic Acid)

सूत्र $C_2H_4O_2$ या $CH_3-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$

कार्बोक्सिलिक अम्लो की श्रेणी मे यह सर्वाधिक प्रारूपिक (typical) सदस्य है। सिरके का यह मुख्य अम्लीय अवयव है। लैटिन भाषा मे सिरके को **ऐसीटम** (acetum) कहते है, इसलिए इस अम्ल को ऐसीटिक-अम्ल कहा जाता है। यह अनेक पौधो के सुगन्ध-तेलो (odouriferrous oils) मे तथा किण्वन के कारण खट्टे पडे हुए फलो के रसो मे प्राकृतिक रूप मे उपलब्ध होता है।

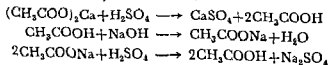
बनाने की विधिया—पूर्वोक्त वर्णित साधारण विधियो से प्राप्त किया जा सकता है।

वृहतमान निर्माण—ऐसीटिक अम्ल के व्यापारिक निर्माण के लिए निम्नांकित कुछ मुख्य विधिया हैं —

(1) **पाइरोलिग्नियस अम्ल से**—पाइरोलिग्नियस अम्ल मे लगभग 5-8% ऐसीटिक अम्ल होता है। इसके अतिरिक्त इसमे मेथेनॉल तथा ऐसीटोन होता है। पाइरो अम्ल को ताम्र पात्र म आसवित करते हैं तथा वाष्प को गर्म $Ca(OH)_2$ (दूधिया चूना) म से प्रवाहित करते हैं। इससे सारे ऐसीटिक अम्ल की वाष्प कैल्सियम ऐसीटेट मे बदल जाती है।

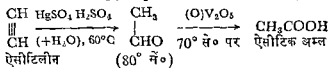
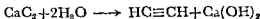
$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

कैल्सियम ऐसीटेट

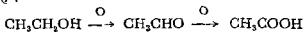
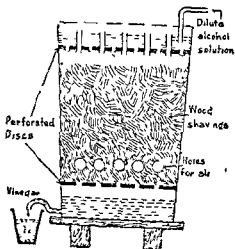
दूधिया चूने मे यह अविलेय होता है, अत छानकर इसे पृथक् कर लेते हैं। टारीय (tarry) द्रव्यों तथा वाष्पशील अशुद्धियो को हटाने के लिए इसे 250° सें० पर गर्म करते है। ऊष्मा उपचार के उपरान्त शेष को **चूने का भूरा ऐसीटेट** *या कैल्सियम ऐसीटेट कहते हैं। इस चूने के भूरे ऐसीटेट को तब सान्द्र* H_2SO_4 की पर्याप्त मात्रा के साथ आसवित किया जाता है। आसुत मे लगभग 60-65% ऐसीटिक अम्ल होता है, इसे **व्यापारिक ऐसीटिक अम्ल** कहते हैं। तदुपरान्त इस अम्ल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ उदासीन करते है। इस उदासीन विलयन का वाष्पीकरण करके सोडियम ऐसीटेट के क्रिस्टल्स ($CH_3COONa\ 3H_2O$) प्राप्त करते हैं। पुन क्रिस्टलीकरण द्वारा इन्हे शुद्ध कर लेते हैं तथा सगलन (fusion) द्वारा इन्हे निर्जलित कर लेते हैं। निर्जल सोडियम ऐसीटेट का सान्द्र गन्धकाम्ल (H_2SO_4) की पर्याप्त मात्रा के साथ, आसवन करने पर लगभग 99% शुद्ध ऐसीटिक अम्ल (ग्लेशल ऐसीटिक ऐसिड) प्राप्त हो जाता है।

$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2CH_3COOH$$
$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$
$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

(2) **ऐसीटिलीन द्वारा**—जब C_2H_2 को 80° सें० पर 20% H_2SO_4 मे मे 1% $HgSO_4$ (उत्प्रेरक) की उपस्थिति मे प्रवाहित करते हैं, तो यह एक अणु जल से

संयुक्त होकर ऐसेटऐल्डिहाइड बनाती है। ऐसेट-ऐल्डिहाइड को तब वाष्प में रूपान्तरित करके और इसे वायु के साथ मिलाकर 70° सें० पर सीरियम तथा वैनेडियम के ऑक्साइडस (Ce_2O_3, V_2O_5) पर से प्रवाहित किया जाता है, जो उत्प्रेरक के रूप मे कार्य करते है।

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

$$\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{CH \equiv CH} \xrightarrow[(+H_2O),\ 60°C]{HgSO_4,\ H_2SO_4} \underset{(80°\ \text{में०})}{CH_3CHO} \xrightarrow[70°\ \text{सें० पर}]{(O)V_2O_5} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

(3) **शीघ्र सिरका विधि (Quick Vinegar Process)**—सिरका ऐसीटिक अम्ल का तनु विलयन (4-6%) है। यह एथेनॉल के तनु विलयन (6-10%) के किण्वन द्वारा बनाया जाता है। वायु को ऑक्सीजन के सम्पर्क म **ऐसीटो-बैक्टर ऐसेटि** (Acetobacter aceti) या **ऐसीटो-बैक्टर** पार्स्तुरीयनम (Acetobacter Pasteurianum) आदि एन्जाइम के द्वारा ऐल्कोहॉल का किण्वन किया जाता है। एन्जाइम्स 15% से अधिक सान्द्रता वाले ऐल्कोहॉल के विलयन मे अपना अस्तित्व नही रख सकते है, अत एथिल ऐल्कोहॉल का तनु विलयन (6-10%) ही किण्वन के लिए चुना जाता है।

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH$$

किण्वन लकडी के बडे डेग (Vat) मे किया जाता है। डेग के अन्दर ऊपर और नीचे के भाग म दो छेददार लकडी के गोल तख्ते लगा देते हैं (देखो चित्र 16·2)। इन दोनो तख्तो के मध्य मे लकडी की छीलन को, ऐसीटो-बैक्टर-ऐसेटि एन्जाइम युक्त, पुराने सिरके से भिगो कर भर देते हैं। डेग की तली के पास मे लकडी के छीलनो मे धीमी गति से वायु प्रवाहित करने के लिए अनेक छिद्र होते हैं। ऐल्कोहॉल के तनु विलयन (6-10%) को धीरे-धीरे छीलनो के ऊपर टपकने दिया जाता है तथा तली के पास के छिद्रो द्वारा वायु, नीचे से ऊपर की ओर प्रवाहित की जाती है। इस प्रकार ऐल्कोहॉल एन्जाइम की उपस्थिति मे वायु की ऑक्सीजन के सम्पर्क मे आता है और ऊष्मा-उन्मोचन के साथ एथेनॉल का ऐसीटिक अम्ल मे ऑक्सीकरण आगे होता रहता है। ऐल्कोहॉल के टपकने को नियन्त्रित करके ताप 30-40° सें के बीच रखा जाता है।

चित्र 16 2. सिरका बनना

डेग की तली में तनु CH_3COOH एकत्रित हो जाता है। इसे छीलनों पर ठीक उसी प्रकार पुनः प्रवाहित करते हैं। इससे अपरिवर्तित एथेनाल भी ऐसीटिक अम्ल में रूपान्तरित हो जाता है। लगभग 10-12% सान्द्रता का CH_3COOH प्राप्त करने के लिए इस प्रक्रम में लगभग 8-10 दिन लगते हैं।

यदि इस प्रकार प्राप्त सिरके से ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल बनाना हो, तो पहली विधि के अनुसार ही लगभग शुद्ध ऐसीटिक अम्ल बना सकते है।

गुण : भौतिक—यह रंगहीन द्रव है, क्वथनांक 118° सें० है। इसका अभिलाक्षणिक तीखी गन्ध होती है, जो सिरके से मिलती जुलती है। विशुद्ध निर्जल ऐसीटिक अम्ल को ग्लैशल-ऐसीटिक अम्ल कहते हैं, यह खाल पर पड़ने पर फफोले कर देता है। जल में सर्वांशों में विलेय है। (ठण्डा होने पर शुद्ध अम्ल 16.7° सें० पर जम जाता है और बर्फ जैसे श्वेत क्रिस्टल्स बनाता है, इसीलिए शुद्ध CH_3COOH को ग्लैशल, अर्थात् हिम के समान, ऐसीटिक अम्ल कहते हैं।)

रासायनिक—मोनो कार्बोक्सिलिक अम्लों द्वारा प्रदर्शित लगभग सभी अभिक्रियाएँ ऐसीटिक अम्ल दिखाता है।

उपयोग—इसके निम्नांकित उपयोग है —

(i) वस्त्रों की रंगाई (dyeing) में।

(ii) सलुलोस ऐसीटेट के उत्पादन में।

(iii) अनेक कार्बनिक तथा अकार्बनिक यौगिकों के विलायक के रूप में।

(iv) सिरके के रूप में यह चटनी तथा मुरब्बे आदि के बनाने में काम में आता है।

(v) रबड़ क्षीर (latex) के स्कन्दन (coagulation) में।

(vi) इसके लवण औषधियों में तथा अन्य यौगिक (जैसे ऐसीटोन, एस्टर्स, ऐसेट-ऐल्डिहाइड) के संश्लेषण में, काम आते हैं।

परीक्षण—(i) यह सिरके जैसी तीखी गन्ध से पहचाना जा सकता है।

(ii) एथिल ऐल्कोहॉल व सान्द्र H_2SO_4 के साथ इसे गर्म करने पर, एस्टर बनने के कारण, फलों जैसी मीठी गन्ध आती है।

(iii) ऐसीटिक अम्ल के उदासीन विलयन में उदासीन $FeCl_3$ की 1-2 बूँदें डालने पर लाल रंग उत्पन्न होता है।

(iv) यह फेलिंग विलयन तथा अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन (टौलन अभिकमक) को अपचित नहीं करता। इस गुण में यह फार्मिक अम्ल से भिन्न है।

(v) KOH द्वारा उदासीन ऐसीटिक अम्ल को यदि शुष्कता (dryness) तक वाष्पीकृत किया जाय और तब As_2O_3 के साथ गर्म किया जाए तो अत्यन्त आपत्तिजनक दुर्गन्ध आती है यह गन्ध कैकोडिल-ऑक्साइड (cacodyl oxide) बनने के कारण आती है। फॉर्मिक अम्ल यह परीक्षण नहीं देता है।

पुनरावर्त्तन

ऐसीटिक अम्ल बनाने की विधियां—

C_2H_5OH —(ऑक्सीजन, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$)→

CH_3CN मेथिल साइआनाइड —(जल-अपघटन, HCl या H_2SO_4)→

$CH_3COOC_2H_5$ एथिल ऐसीटेट —(जल-अपघटन, (खनिज अम्ल))→

CH_3CCl_3 ट्राइक्लोरो एथेन —(जल-अपघटन, (क्षार))→

$CH_2(COOH)_2$ मैलोनिक अम्ल —(पिघलने तक गर्म करो)→

CH_3ONa सोडि० मेथाक्साइड —(CO_2 दाब पर, फिर जल-अपघटन)→

CH_3OH —(CO, 500 वायुमण्डल दाब, 130°—180° सें०, BF_3 उत्प्रेरक)→

CH_3MgI —(CO_2 व जल-अपघटन)→

→ CH_3COOH ऐसीटिक अम्ल

ऐसीटिक अम्ल के गुण—

अमोनिया
CH_3COONH_4
अमो० लवण का शुष्क आसवन
CH_3CONH_2
सोडि० लवण का सोडालाइम के साथ आसवन
CH_4
कैल्सियम लवण का शुष्क आसवन
$(CH_3)_2CO$
ऐसीटोन
CH₃COOH
ऐसीटिक अम्ल
कैल्सियम लवण का कैल्सियम फार्मेट के साथ आसवन
CH_3CHO
एसेट ऐल्डिहाइड
Na या K लवण का वैद्युत अपघटन
CH_3CH_3
हैलोजेनीकरण
हैलोजन प्रतिस्थापी यौगिक
MnO 300° सें०
CH_3COCH_3
एसीटोन
Ag लवण को Br_2 के साथ गर्म करने पर
$CH_3Br+AgBr+CO_2$

सारणी 16·4. फॉर्मिक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल में तुलना

अभिक्रियाएं	HCOOH (फॉर्मिक अम्ल)	CH_3COOH (ऐसीटिक अम्ल)
1. ताप की क्रिया	CO_2+H_2 में अपघटित हो जाता है।	स्थिर है, कोई क्रिया नही होती है।
2 (अ) टौलन अभिकर्मक के साथ क्रिया	टौलन अभिकर्मक को यह अपचित कर देता है।	कोई क्रिया नही होती है।
(ब) फेलिंग विलयन के साथ क्रिया	फेलिंग विलयन को भी यह अपचित कर देता है।	कोई क्रिया नही होती है।
3. आयनन स्थिरांक	2.1×10^{-5}	1.845×10^{-5}
4. PCl_5 की अभिक्रिया	अस्थिर HCOCl बनता है जो शीघ्रता से HCl तथा CO में अपघटित हो जाता है।	स्थिर ऐसीटिल क्लोराइड, CH_3COCl बनता है।
5. Ca या Ba लवणों का शुष्क आसवन	HCHO (ऐल्डिहाइड) बनता है।	CH_3COCH_3 (कीटोन) बनता है।
6 (Cl_2+P) की क्रिया	कोई क्रिया नही होती है।	CCl_3COOH बनता है।
7 ऐल्कली लवणों (Na लवण) का सोडा लाइम के साथ आसवन	ऐल्कली ऑक्सेलेटस तथा H_2 प्राप्त होता है।	मेथेन, CH_4 बनती है।
8. एस्टरीकरण	उत्प्रेरक की अनुपस्थिति मे भी एस्टर्स बन जाते है।	उत्प्रेरक की उपस्थिति मे एस्टर्स बनते हैं।
9. ऑक्सीकरण	CO_2+H_2O मे शीघ्र ऑक्सीकृत हो जाता है।	यह स्थिर होता है एव इसका ऑक्सीकरण नहीं होता है।
10. ऐल्कली लवणो का वैद्युत-अपघटन	हाइड्रोजन उत्पन्न होती है।	एथेन बनती है।
11. सान्द्र H_2SO_4 या अन्य निर्जलीकरको के साथ अभिक्रिया	$CO+H_2O$ बनते है।	ऐसीटिक ऐनहाइडाइड बनता है।

प्रश्न

1. विशुद्ध फॉर्मिक अम्ल बनाने की प्रयोगशाला विधि का सविस्तार वर्णन कीजिए। यह ऐसीटिक अम्ल से किस प्रकार भिन्न है?

2. किण्वन द्वारा ऐसीटिक अम्ल किस प्रकार बनाया जाता है? विशुद्ध ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल का नमूना (sample) कैसे प्राप्त करोगे?

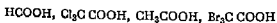
ऐसेट-ऐमाइड व मेथिल ऐमीन को CH_3COOH से कैसे बनाओगे ?

3. निर्जलीय फॉर्मिक अम्ल कैसे बनाया जाता है ? क्या होता है जबकि यह निम्नलिखित अभिकमको से क्रिया करता है ?

(i) एथिल ऐल्कोहॉल (ii) लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड

(iii) फेलिंग विलयन (iv) गन्धक का अम्ल

(v) फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड ।

4 (अ) निम्न अम्लो को घटती हुई अम्लीय प्रवलता के क्रम मे व्यवस्थित कीजिए :—

$HCOOH, Cl_3C\,COOH, CH_3COOH, Br_3C\,COOH$

(ब) एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल मे $C=40\%$ तथा $H=6\,66\%$ है। इसके 0·334 ग्राम सिल्वर लवण ने 0·216 ग्राम चान्दी दी। अम्ल का अणु-सूत्र ज्ञात कीजिए। (राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर CH_3COOH)

5. सजातीय श्रेणियो के प्रथम सदस्य का व्यवहार साधारणत: उसी श्रेणी के दूसरे सदस्यो से अनेक गुणो मे भिन्न होता है ।

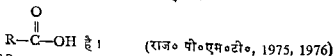
उक्तलिखित कथन को फॉर्मऐल्डिहाइड और फॉर्मिक अम्ल का उदाहरण लेकर समझाइए।

6 ऐसीटिक अम्ल को शीघ्र सिरका विधि से किस प्रकार बनाओगे ? तीन रासायनिक क्रियाएँ बताइए जिनमे ऐसीटिक अम्ल, फॉर्मिक अम्ल से भिन्न है।

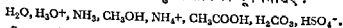
ऐसीटिक अम्ल को फार्मिक अम्ल मे किस प्रकार बदलोगे ?

7 (अ) क्यो होता है ? समझाइए—

(i) कार्बोक्सिलिक अम्ल ऑक्सिम नही बनाता है यद्यपि उसकी सरचना

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$ है। (राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976)

(ii) ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा फॉर्मिक अम्ल अधिक प्रबल है।

(ब) निम्न अम्लो मे से प्रत्येक के सयुग्मी क्षार का सूत्र लिखिए :

$H_2O, H_3O^+, NH_3, CH_3OH, NH_4^+, CH_3COOH, H_2CO_3, HSO_4^-$.

(स) निम्न क्षारो मे से प्रत्येक के सयुग्मी अम्ल का सूत्र लिखो :—

$CH_3OH, H_2O, CH_3O^-, OH^-, CH_3NH_2, CH_3COO^-, CN^-, CH_3-O-CH_3$

8. (अ) ऐसीटिक अम्ल के औद्योगिक निर्माण पर एक सक्षिप्त टिप्पणी लिखो ।

(ब) ऐसीटिक अम्ल से निम्न किस प्रकार बनाइयेगा :—

(*i*) एथेन (*ii*) ऐमेट-ऐमाइड (*iii*) मेथिल ऐमीन

(यू०पी० इन्टर, 1974)

9 (अ) ऐसीटिक अम्ल से निम्नलिखित कैसे प्राप्त करोगे —

(*i*) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(*ii*) मेथेन

(*iii*) ऐसीटोन (उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

(ब) एक कार्बनिक यौगिक का आणविक सूत्र $C_3H_6O_2$ है। इसके सब सम्भावित समावयवियो के नाम आई०यू०पी०ए०सी० पद्धति के अनुसार लिखिए। *यह समावयवी किस प्रकार की समावयवता प्रदर्शित करते हैं ?*

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

10 (अ) निम्न अम्लो को उनकी सामर्थ्यता के अवरोही क्रम में व्यवस्थित करो —

मोनोक्लोरो एसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल, ट्राइक्लोरो ऐसीटिक अम्ल, प्रोपिऑनिक अम्ल।

(ब) कार्बोक्सिलिक अम्ल न तो ऑक्सिम्स बनाते हैं और न ही कार्बोनिल मूलक के और गुण दिखाते हैं यद्यपि उनका सरचनात्मक सूत्र $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$ है। क्यो ?

(राज० पी०एम०टी०, 1975 , राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(स) आप कैसे बताएँगे कि CH_3COOH अम्लीय है, जबकि CH_3CH_2OH उदासीन है।

11 निम्न अभिक्रियाओ को पूर्ण कीजिए —

(*i*) $CH_3CN+2H_2O \longrightarrow \quad +NH_3$

(*ii*) $CH_2=CH_2+CO+H_2O \xrightarrow[\text{अधिक दाब}]{300\ 400^\circ \text{ सें०}}$

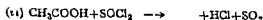
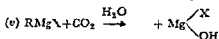
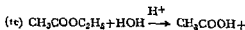
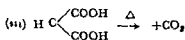
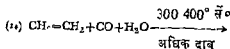
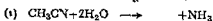
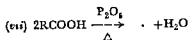
(*iii*) $H\,C\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix} \xrightarrow{\Delta} \quad +CO_2$

(*iv*) $CH_3COOC_2H_5+HOH \xrightarrow{H^+} CH_3COOH+$

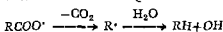
(*v*) $RMgX+CO_2 \xrightarrow{H_2O} \quad + Mg\begin{matrix}\diagup X \\ \diagdown OH\end{matrix}$

(*vi*) $CH_3COOH+SOCl_2 \longrightarrow \quad +HCl+SO_2$

(*vii*) $2RCOOH \xrightarrow[\Delta]{P_2O_5} \cdot + H_2O$

(*viii*) $4RCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} 4$

[उत्तर (*i*) CH_3COOH (*ii*) CH_3CH_2COOH (*iii*) CH_2COOH (*iv*) C_2H_5OH (*v*) $RCOOH$ (*vi*) CH_3COCl (*viii*) RCH_2OH.]

12. बन्धन ऊर्जा की तालिका की सहायता से बताओ कि कोल्बे संश्लेषण मे हाइड्रोकार्बन RH निम्न अभिक्रिया द्वारा क्यो नही बनते

$$RCOO^{\cdot} \xrightarrow{-CO_2} R^{\cdot} \xrightarrow{H_2O} RH + OH$$

[संकेत—वाष्पीय फेज मे अभिक्रिया $R^{\cdot} + H_2O \rightarrow RH + OH.$ की ΔH गणना द्वारा +11·2 कि० कैलोरी आती है, अत अभिक्रिया सभव नही होगी।]

13. (अ) ऐसीटिक अम्ल बनाने की औद्योगिक विधि का सक्षिप्त वर्णन कीजिए।

(ब) ऐसीटिक अम्ल का निम्न मे किस प्रकार परिवर्तन किया जाता है—

(*i*) ऐसीटोन (*ii*) ऐसेटऐमाइड (*iii*) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (*iv*) ऐसीटिल क्लोराइड।

रासायनिक समीकरण दीजिए। (राज० पी०एम०टी० 1972)

14 (अ) कारण देकर समझाइए :—

(*i*) फार्मिक अम्ल टोलन अभिकर्मक का अपचयन कर देता है जब कि ऐसीटिक अम्ल नही करता।

(*ii*) ऐसीटिक अम्ल फार्मिक अम्ल से दुर्बल होता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977 ; राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ब) फार्मिक अम्ल तथा ऐसीटिक अम्ल के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) समीकरण के साथ समझाइए कि आक्सेलिक अम्ल से फार्मिक अम्ल किस प्रकार प्राप्त करेंगे। (राज० पी०एम०टी०, 1978)

17

मोनो-कार्बोक्सिलिक अम्लों के व्युत्पन्न

(Derivatives of Monocarboxylic Acids)

कार्बोक्सिलिक अम्लो के चार मुख्य व्युत्पन्न (derivatives) होते हैं और वे निम्न है

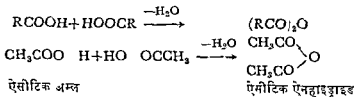
(अ) अम्ल क्लोराइड (Acid Chlorides —ये वसीय अम्ल के कार्बोक्सिल मूलक के हाइड्रॉक्सिल (—OH) वर्ग को क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित करने से प्राप्त होते है। जैसे,

$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH} \qquad \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl}$$

इसी श्रेणी के प्रथम सदस्य, फॉर्मिल क्लोराइड (HCOCl) का अस्तित्व यद्यपि अल्प ताप (—80° सें०) पर माना जाता है परन्तु साधारण ताप पर अस्थाई होने के कारण वियुक्त (isolate) नही किया जा सका है। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र RCOCl है।

(ब) अम्ल ऐनहाइड्राइड (Acid Anhydrides)—इनकी प्राप्ति, किसी वसीय अम्ल के दो अणुओ मे से एक अणु जल निकाल देने पर होती है। जैसे ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, $CH_3COOCOCH_3$। फॉर्मिक अम्ल, ऐनहाइड्राइड नही बनाता है।

$$RCOOH + HOOCR \xrightarrow{-H_2O} (RCO)_2O$$

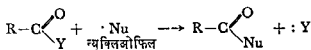
$$\underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COO\ \ H + HO\ \ OCCH_3} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O}$$

(स) अम्ल ऐमाइड (Acid Amides)—वसीय अम्लो के कार्बोक्सिल मूलक के —OH वर्ग का जब ऐमीनो ($-NH_2$) वर्ग द्वारा प्रतिस्थापन होता है

तब अम्ल ऐमाइड बनते हैं। जैसे, ऐसेट-ऐमाइड, CH_3CONH_2। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र $RCONH_2$ होता है।

(द) एस्टर (Esters)—जब किसी अम्ल के कार्बोक्सिलिक मूलक में उपस्थित —OH वर्ग का हाइड्रोजन परमाणु ऐल्किल मूलक द्वारा प्रतिस्थापित होता है तो एस्टर बनते है। जैसे, मेथिल ऐसीटेट, CH_3COOCH_3 और एथिल ऐसीटेट, $CH_3COOC_2H_5$। इस श्रेणी का सामान्य सूत्र RCOOR′ है, जहा R और R′ ऐल्किल समूह होते है जो समान भी हो सकते हैं और असमान भी।

ऐसिड व्युत्पन्नों का रसायन—कार्बोनिल समूह का प्रभाव

कार्बोक्सिलिक अम्लो और उनके व्युत्पन्नो मे न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन होता है।

$$R-C(=O)-Y + \cdot Nu \underset{\text{न्यूक्लिओफिल}}{} \longrightarrow R-C(=O)-Nu + :Y$$

जहाँ Y = —OH, —Cl, —OOCR, —NH_2 or —OR′.

कार्बोनिल समूह होने के कारण ऐसिल यौगिक (अम्ल व्युत्पन्न) तदनुरूप ऐल्किल यौगिको की अपेक्षा अधिक अभिक्रिया क्षमता रखते है। यथा,

RCOCl, RCl से अधिक क्रियाशील है।

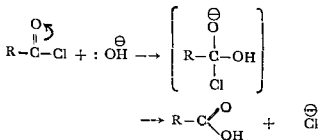
$RCONH_2$, RNH_2 मे अधिक क्रियाशील है।

RCOOR′ (एस्टर), ROR′ (ईथर) से अधिक क्रियाशील है।

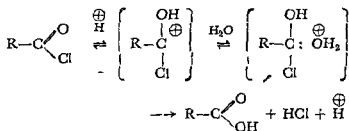
C=O समूह मे π-बन्ध होने के कारण गतिशील π-इलेक्ट्रॉन होते हैं। ऑक्सीजन कार्बन की अपेक्षा अधिक ऋण-विद्युती होने के कारण इन गतिशील इलेक्ट्रॉनो को अपनी ओर आकर्षित कर लेती है, जिससे कार्बन पर अवशिष्ट धन आवेश आ जाता है और यह न्यूक्लिओफिलिक आक्रमण के लिए अधिक उपयुक्त हो जाता है। यहा हम ऐसिड क्लोराइड का उदाहरण लेकर क्रियाविधि समझायेंगे।

जब ऐसिड क्लोराइड का क्षारीय माध्यम म जल-अपघटन (hydrolysis) करते हैं तो क्रिया इस प्रकार होती है -

$$R-C(=O)-Cl + :\overset{\ominus}{O}H \longrightarrow \left[R-\underset{Cl}{\overset{O^{\ominus}}{C}}-OH \right]$$

$$\longrightarrow R-C(=O)-OH + \overset{\ominus}{Cl}$$

अम्ल की उपस्थिति मे क्रिया दूसरे प्रकार से चलती है। इसमे ऐसिड का प्रोटॉन कार्बोनिल समूह की ऑक्सीजन से जुड जाता है, जिसके फलस्वरूप कार्बोनिल कार्बन अब और भी इलेक्ट्रॉन-न्यून हो जाता है और इस पर न्यूक्लिओफिलिक आक्रमण अब सुगमता से हो सकता है।

$$R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{smallmatrix} \overset{\overset{\oplus}{H}}{\rightleftharpoons} \left[R{-}\overset{\overset{OH}{|}\,\oplus}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} \right] \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} \left[R{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}} : \overset{\oplus}{O}H_2 \right]$$

$$\longrightarrow R{-}C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} + HCl + \overset{\oplus}{H}$$

उपरोक्त अभिक्रियाओ से अब स्पष्ट हो जाएगा कि ऐसिड व्युत्पन्नो का जल-अपघटन क्षारीय या अम्लीय माध्यम मे क्यो सुगमता से हो जाता है जबकि उदासीन माध्यम में नही।

ऐसिड ऐनहाइड्राइड और ऐसिड ऐमाइडो की अभिक्रियाएँ भी ऐसिड क्लोराइड की अभिक्रियाओ की भाति समझाई जा सकती हैं।

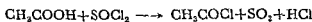
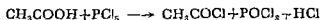
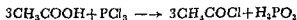
यहा पर प्रत्येक वर्ग के कुछ प्रमुख सदस्यो का वर्णन सक्षेप मे किया जाएगा।

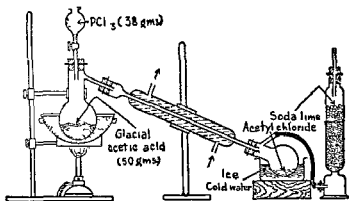
ऐसीटिल क्लोराइड (Acetyl chloride), CH_3COCl

बनाने की विधिया—(1) *ऐसीटिक अम्ल को जब फॉस्फोरस ट्राइ या पेन्टा* क्लोराइड या थायोनिल क्लोराइड ($SOCl_2$) के साथ गर्म किया जाता है, तो ऐसीटिल क्लोराइड बनता है।

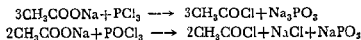
$$3CH_3COOH+PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl+H_3PO_3$$

$$CH_3COOH+PCl_5 \longrightarrow CH_3COCl+POCl_3+HCl$$

$$CH_3COOH+SOCl_2 \longrightarrow CH_3COCl+SO_2+HCl$$

एक आसवन फ्लास्क, जिसमे बिन्दु कीप, सघनित्र तथा ग्राही लगे रहते हैं, मे 50 ग्राम ऐसीटिक अम्ल लिया जाता है (देखो चित्र 17·1) ग्राही के साथ लगी पार्श्व नली सोडा लाइम टावर से जुडी रहती है जो HCl गैस तथा वायुमण्डलीय नमी को शोषित करता है। अब, फ्लास्क मे फॉस्फोरस-ट्राइक्लोराइड (38 ग्राम) बिन्दु कीप द्वारा धीरे-धीरे मिलाते हैं। पूरा मिला चुकने के बाद फ्लास्क को 40—50° सें० पर तब तक गर्म करते हैं जब तक कि HCl गैस निकलना बन्द न हो जाए। अब मिश्रण का आसवन किया जाता है और 50°—54° सें० पर प्राप्त

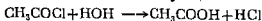
आसुत को बर्फ के जल म रखे ग्राही म एकत्रित कर लेते हैं। ऐसीटिल क्लोराइड का शोधन बार-बार प्रभाजी आसवन द्वारा किया जाता है।

चित्र 17 1 ऐसीटिल क्लोराइड का बनाना

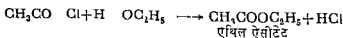
(2) ऐसीटिल क्लोराइड, सोडियम ऐसीटेट को फॉस्फोरस ट्राइक्लोराइड या फास्फोरस ऑक्सीक्लोराइड के साथ आसवन करने से भी मिलता है।

$$3CH_3COONa + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl + Na_3PO_3$$
$$2CH_3COONa + POCl_3 \longrightarrow 2CH_3COCl + NaCl + NaPO_3$$

औद्योगिक पैमाने पर ऐसीटिल क्लोराइड बनाने के लिए उपयुक्त विधि का ही प्रयोग किया जाता है, क्योंकि सोडियम ऐसीटेट, ऐसीटिक अम्ल से सस्ता है।

गुण भौतिक—ऐसीटिल क्लोराइड रंगहीन, नम वायु में धूम देने वाला, तीक्ष्ण गंध युक्त द्रव है इसका क्वथनांक 52° सें० और आपेक्षिक घनत्व 1 13 है। ईथर तथा क्लोरोफॉर्म में विलेयशील है।

रासायनिक (1) **जल-अपघटन**—ऐसीटिल क्लोराइड का जल-अपघटन जल द्वारा शीघ्र हो जाता है और इस प्रकार ऐसीटिक अम्ल तथा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल बनते हैं। क्रियाविधि पहले ही दी जा चुकी है।

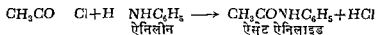
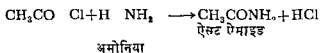
$$CH_3COCl + HOH \longrightarrow CH_3COOH + HCl$$

(2) **ऐसीटिलीकरण** (Acetylation)—(अ) ऐल्कोहॉल तथा फिनोल के साथ एस्टर बनाता है। इस तरह ऐसीटिक क्लोराइड एथिल ऐल्कोहॉल से अभिक्रिया करके एथिल ऐसीटेट बनाता है।

$$CH_3CO\ \ Cl + H\ \ OC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$$
एथिल ऐसीटेट

(ब) यह अमोनिया तथा ऐमीनो यौगिकों के साथ अभिक्रिया करके ऐमाइड तथा प्रतिस्थापित ऐमाइड्स (substituted amides) बनाता है।

$$CH_3CO\ \ Cl + H\ \ NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$$

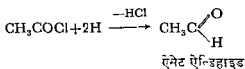
अमोनिया — ऐसेट ऐमाइड

$$CH_3CO\ \ Cl + H\ \ NHC_6H_5 \longrightarrow CH_3CONHC_6H_5 + HCl$$

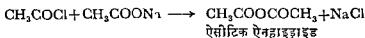
ऐनिलीन — ऐसेट ऐनिलाइड

तृतीयक ऐमीन (tertiary amines) के साथ कोई अभिक्रिया नहीं होती है।

(3) **अपचयन**—सोडियम अमलगम तथा नम ईथर के साथ अपचयन करने से यह ऐसेट ऐल्डिहाइड बनाता है **(रोजेनमुण्ड अभिक्रिया)**।

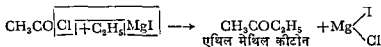
$$CH_3COCl + 2H \xrightarrow{-HCl} CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

ऐसेट ऐल्डिहाइड

(4) **अम्ल ऐनहाइड्राइडों का बनाना**—इसको सोडियम ऐसीटट के साथ गम करने पर ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।

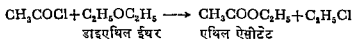
$$CH_3COCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCOCH_3 + NaCl$$

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(5) **ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ अभिक्रिया**—जब एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड (ग्रीन्यार अभिकमक) ऐसीटिल क्लोराइड के आधिक्य के साथ अभिक्रिया करता है, तो एथिल मेथिल कीटोन बनता है।

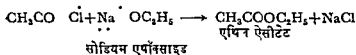
$$CH_3CO\boxed{Cl\ \ +C_2H_5}MgI \longrightarrow CH_3COC_2H_5 + Mg\begin{smallmatrix}\nearrow I \\ \searrow Cl\end{smallmatrix}$$

एथिल मेथिल कीटोन

(6) **ईथर के साथ अभिक्रिया**—जिन्क क्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति में ईथर के साथ अभिक्रिया करके यह एस्टर बनाता है।

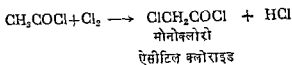
$$CH_3COCl + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5Cl$$

डाइएथिल ईथर — एथिल ऐसीटेट

(7) **ऐल्कॉक्साइड से अभिक्रिया**—ऐसीटिल क्लोराइड, ऐल्कॉक्साइड से अभिक्रिया करके एस्टर बनाता है।

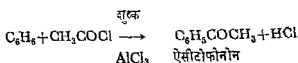
$$CH_3CO\ \ \dot{C}l + Na\ \ OC_2H_5 \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + NaCl$$

सोडियम एथॉक्साइड — एथिल ऐसीटेट

(8) **क्लोरीन से अभिक्रिया**—क्लोरीन के साथ ऐसीटिल क्लोराइड की अभिक्रिया में ऐल्किल मूलक का हाइड्रोजन, क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है।

$$CH_3COCl + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2COCl + HCl$$

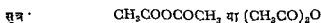
मोनोक्लोरो ऐसीटिल क्लोराइड

(9) **बेन्जीन के साथ अभिक्रिया**—शुष्क ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति में यह बेन्ज़ीन से अभिक्रिया करके ऐसीटोफीनोन बनाता है। इसे **फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया** कहते हैं।

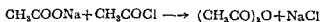
$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{शुष्क}} C_6H_5COCH_3 + HCl$$

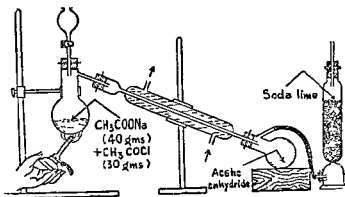
ऐसीटोफीनोन

उपयोग—(1) ऐसीटिलीकरण में—ऐसीटिल क्लोराइड का मुख्य उपयोग उन यौगिकों में ऐसीटिल मूलक प्रवेश कराने के लिए होता है जिनमें सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु होते हैं।

(2) हाइड्रॉक्सिल तथा ऐमीनो मूलकों की उपस्थिति तथा उनकी संख्या ज्ञात करने में काम आता है।

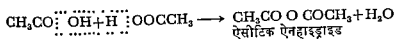
ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (Acetic anhydride)

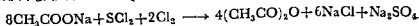
सूत्र· $CH_3COOCOCH_3$ या $(CH_3CO)_2O$

बनाने की विधियां—(1) प्रयोगशाला विधि—प्रयोगशाला में ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड निर्जल सोडियम ऐसीटेट तथा ऐसीटिल क्लोराइड की अभिक्रिया द्वारा बनाते हैं और इस तरह इसकी प्राप्ति 80 प्रतिशत तक होती है।

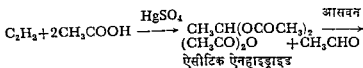
$$CH_3COONa + CH_3COCl \longrightarrow (CH_3CO)_2O + NaCl$$

चित्र 17·2 के अनुसार एक आसवन फ्लास्क में, जिसमें बिन्दुकीप, सघनित्र तथा ग्राही लगा रहता है, 40 ग्राम निर्जल सोडियम ऐसीटेट रखा रहता है। वायुमण्डलीय नमी के प्रवेश को रोकने के लिए ग्राही एक पार्श्व नली द्वारा सोडा-लाइम टावर से जोड़ दी जाती है। 30 ग्राम ऐसीटिल क्लोराइड धीरे-धीरे बिन्दु कीप द्वारा मिलाया जाता है। पूरा ऐसीटिल क्लोराइड मिला चुकने के बाद बिन्दु कीप हटा दिया जाता है और मिश्रण का विडोलन करने के बाद आसवन किया जाता

है। 135°-140° स० के बीच ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का आसवन हो जाता है। शोधन के लिए इसका पुनः आसवन कर लिया जाता है।

चित्र 17·2. ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का बनाना

(2) यह ऐसीटिक अम्ल को फॉस्फोरस पेन्टाऑक्साइड (P_2O_5) या अन्य किसी निर्जलीकारक के साथ गर्म करने से भी प्राप्त होता है परन्तु लब्धि (yield) न्यून होती है।

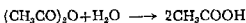
$$CH_3CO\vdots\overline{OH+H}\vdots OOCCH_3 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{CH_3CO\,O\,COCH_3} + H_2O$$

(3) **औद्योगिक उत्पादन**—(अ) औद्योगिक पैमाने पर इसका उत्पादन सोडियम ऐसीटेट तथा सल्फर डाइक्लोराइड के मिश्रण में क्लोरीन प्रवाहित करके, आसवन द्वारा किया जाता है।

$$8CH_3COONa+SCl_2+2Cl_2 \longrightarrow 4(CH_3CO)_2O+6NaCl+Na_2SO_4$$

(ब) मर्क्यूरिक सल्फेट (उत्प्रेरक) की उपस्थिति में ग्लैशल ऐसीटिक अम्ल में ऐसीटिलीन प्रवाहित करने से एथिलिडीन ऐसीटेट बनता है। एथिलिडीन ऐसीटेट के आसवन से ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त होता है।

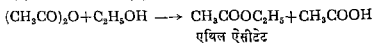
$$C_2H_2+2CH_3COOH \xrightarrow{HgSO_4} CH_3CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{\text{आसवन}} \underset{\text{ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड}}{(CH_3CO)_2O} + CH_3CHO$$

गुण : भौतिक—ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड रंगहीन, सधूम तीक्ष्ण गंध वाला द्रव है जिसका क्वथनांक 139·5° सें० है। जल में कम विलेय है परन्तु बेन्जीन और ईथर में पूर्ण रूप से विलेय है। 20° सें० पर इसका आपेक्षिक घनत्व 1·08 है।

रासायनिक—यह ऐसीटिल क्लोराइड की भांति ही अभिक्रिया करता है। परन्तु इसकी अभिक्रियाएँ ऐसीटिल क्लोराइड की अपेक्षा धीमी होती है। यहाँ इसका आधा अण ही ऐसीटिलीकरण के उपयोग मे आता है और शेष आधा अणु ऐसीटिक अम्ल मे परिवर्तित हो जाता है।

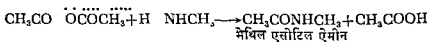
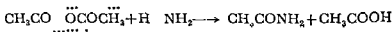
(1) **जल-अपघटन**—यह जल के साथ धीमे-धीमे अभिक्रिया करके ऐसीटिक अम्ल बनता है।

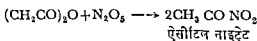
$$(CH_3CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH$$

क्षार के साथ जल-अपघटन शीघ्र हो जाता है। अभिक्रिया की क्रियाविधि वैसी ही होती है जैसी कि ऐसीटिल क्लोराइड मे।

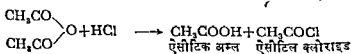
(2) **ऐसीटिलीकरण**—(अ) ऐल्कोहॉलो के साथ यह एस्टर बनाता है।

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5} + CH_3COOH$$

(ब) अमोनिया तथा ऐमीन्स से अभिक्रिया करके यह ऐसेट-ऐमाइड और प्रतिस्थापित ऐमाइड बनाता है। तृतीयक ऐमीन से कोई अभिक्रिया नही होती है।

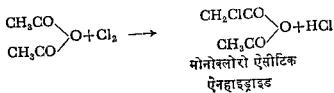
$$CH_3CO\ \ OCOCH_3 + H\ \ NH_2 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COOH$$

$$CH_3CO\ \ OCOCH_3 + H\ \ NHCH_3 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल एसीटिल ऐमीन}}{CH_3CONHCH_3} + CH_3COOH$$

(3) **N_2O_5 के साथ अभिक्रिया**—नाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड के साथ अभिक्रिया करके यह ऐसीटिल नाइट्रेट बनाता है।

$$(CH_2CO)_2O + N_2O_5 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल नाइट्रेट}}{2CH_3\,CO\,NO_2}$$

(4) **शुष्क HCl गैस से अभिक्रिया**—ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड, शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैस से अभिक्रिया करके ऐसीटिल क्लाराइड बनाता है।

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH} + \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl}$$

(5) **हैलोजेनीकरण**—क्लोरीन से क्रिया करके ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के ऐल्किल मूलक का हाइड्रोजन, क्लोरीन द्वारा प्रतिस्थापित होकर मोनोहैलोजेन प्रतिस्थापित व्युत्पन्न बनाता है।

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \Big\rangle O + Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2ClCO \\ CH_3CO \end{matrix} \Big\rangle O + HCl$$

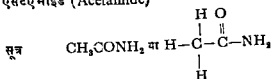
मोनोक्लोरो ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

उपयोग—(1) यह ऐसीटिल क्लोराइड की भाति कार्बनिक यौगिको मे -OH तथा $\cdot NH_2$ मूलको के परीक्षण व परिमापन मे काम आता है।

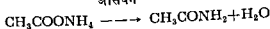
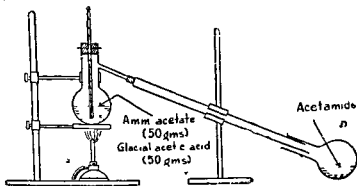
(2) ऐसीटिलीकरण के काम आता है।

(3) रग और सेलुलोस से कृत्रिम रेशम के निर्माण मे काम आता है।

(4) ऐस्प्रिन और ऐसेट-ऐनिलाइड के उत्पादन मे काम आता है।

ऐसेटऐमाइड (Acetamide)

सूत्र $$CH_3CONH_2 \text{ या } H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

बनाने की विधिया—(1) प्रयोगशाला विधि—ऐसेट ऐमाइड, अमोनियम ऐसीटेट का आसवन करने से प्राप्त होता है। चूंकि अमोनियम ऐसीटेट गर्म करने पर वियोजित (dissociate) हो जाता है, अत: प्रयोग मे कुछ मुक्त ऐसीटिक अम्ल को लेना उत्तम रहता है।

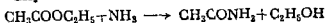
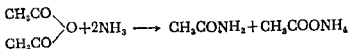
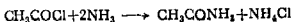
$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{आसवन}} CH_3CONH_2 + H_2O$$

एक फ्लास्क मे लगभग बराबर मात्रा (50 ग्राम) मे अमोनियम ऐसीटेट तथा ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल का मिश्रण लेते हैं। फ्लास्क मे एक लम्बा और सीधा वायु

चित्र 17·3. प्रयोगशाला मे ऐसेट ऐमाइड बनाना

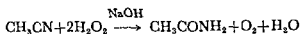
संघनित्र लगा देते हैं, जो ग्राही से जुड़ा रहता है। अब फ्लास्क को लगभग चार घंटे तक 215° से० पर गर्म किया जाता है और इस तरह ऐसेट-ऐमाइड आसुत हो जाता है। ग्राही को ठंडा करने पर ऐसेट-ऐमाइड के क्रिस्टल आ जाते है। पुन. क्रिस्टलन द्वारा इसे शुद्ध कर लिया जाता है।

(2) ऐसीटिल क्लोराइड, ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड अथवा एथिल ऐसीटेट पर अमोनिया की क्रिया से—

$$CH_3COCl + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + NH_4Cl$$

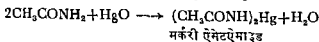
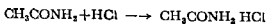
$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$

(3) क्षारीय हाइड्रोजन परॉक्साइड की उपस्थिति मे मेथिल साइआनाइड का आंशिक जल-अपघटन करने से —

$$CH_3CN + 2H_2O_2 \xrightarrow{NaOH} CH_3CONH_2 + O_2 + H_2O$$

गुण भौतिक —ऐसेट-ऐमाइड रंगहीन क्रिस्टलीय पदार्थ है। इसका गलनांक 82° सें० और क्वथनांक 222° सें० है। यह जल तथा ऐल्कोहॉल मे आसानी से घुल जाता है। शुद्ध अवस्था मे इसमे कोई गन्ध नही आती, किन्तु अशुद्ध अवस्था मे चूहे की सी गन्ध आती है।

रासायनिक—ऐसेट-ऐमाइड ऐमीन्स की तरह क्षारीय गुण नही रखता, इसका कारण शायद यह है कि इसके अणु मे एक ऐसीटिल मूलक जुड़ा रहता है। यह एक उभयधर्मी (amphoteric) यौगिक है, अत सान्द्र HCl के साथ ऐसेट-ऐमाइड हाइड्रोक्लोराइड तथा मर्क्यूरिक आक्साइड के साथ मर्करी एसेट-ऐमाइड बनाता है।

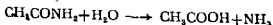
$$CH_3CONH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CONH_2\,HCl$$

$$2CH_3CONH_2 + HgO \longrightarrow (CH_3CONH)_2Hg + H_2O$$

मर्करी ऐसेटऐमाइड

इसी प्रकार से चादी, जिंक तथा सोडियम आदि धातुओ के साथ लवण बनते हैं।

अन्य मुख्य अभिक्रियाएँ निम्न है—

(1) जल-अपघटन—ऐसेट-ऐमाइड का जल-अपघटन जल मे मद गति से, अम्लो के साथ तेजी से तथा क्षारों के साथ सबसे तेज गति से ऐसीटिक अम्ल तथा अमोनिया मे हो जाता है।

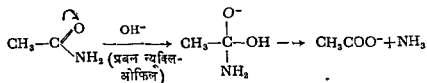
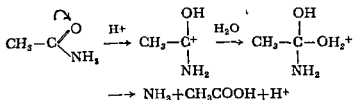
$$CH_3CONH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + NH_3$$

जैसा अध्याय के प्रारम्भ मे ऐसिड क्लोराइड का उदाहरण लेकर समझाया है, उसी प्रकार ऐसेट-ऐमाइड के जल-अपघटन की क्षारीय एवं अम्लीय माध्यमों मे क्रियाविधियां निम्न प्रकार हैं

क्षारीय माध्यम मे—

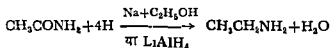
$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow[\text{(प्रबल न्यूक्लिओफिल)}]{OH^-} CH_3-\underset{NH_2}{\overset{O^-}{C}}-OH \longrightarrow CH_3COO^- + NH_3$$

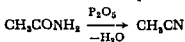
अम्लीय माध्यम मे—

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{NH_2}{\overset{OH}{C^+}} \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{NH_2}{\overset{OH}{C}}-OH_2^+$$

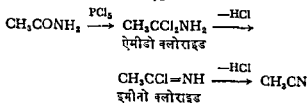
$$\longrightarrow NH_3 + CH_3COOH + H^+$$

ऐमीन्स इस तरह का गुण नहीं रखते जैसा कि अध्याय के आरम्भ मे भी बताया जा चुका है।

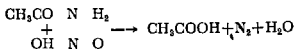
(2) **अपचयन**—यह सोडियम और एथिल ऐल्कोहॉल या $LiAlH_4$ द्वारा अपचित होकर एथिल ऐमीन बनाता है।

$$CH_3CONH_2 + 4H \xrightarrow[\text{या } LiAlH_4]{Na + C_2H_5OH} CH_3CH_2NH_2 + H_2O$$

(3) **निर्जलीकरण**—P_2O_5 के साथ गर्म करने पर ऐसेट-ऐमाइड एक अणु जल निकालकर मेथिल साइआनाइड बनाता है।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_2O_5} CH_3CN$$

(4) **PCl_5 के साथ अभिक्रिया**—PCl_5 की क्रिया मे मेथिल साइआनाइड ही बनता है, परन्तु इस क्रिया मे दो मध्यवर्ती यौगिक [ऐमीडो क्लोराइड और इमिनो क्लोराइड (amido and imino chlorides)] भी बनते हैं।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{ऐमीडो क्लोराइड}}{CH_3CCl_2NH_2} \xrightarrow{-HCl}$$

$$\underset{\text{इमीनो क्लोराइड}}{CH_3CCl=NH} \xrightarrow{-HCl} CH_3CN$$

(5) नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया—इस क्रिया मे ऐसीटिक अम्ल बनता है और नाइट्रोजन गैस निकलती है।

$$\begin{matrix} CH_3CO & N & H_2 \\ + & & \\ OH & N & O \end{matrix} \longrightarrow CH_3COOH + N_2 + H_2O$$

(6) हॉफमान ब्रोमऐमाइड अभिक्रिया—ऐसेट ऐमाइड पर ब्रोमीन और क्षार की अभिक्रिया से मेथिल ऐमीन बनता है। अभिक्रिया निम्न पदो मे होती है

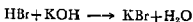
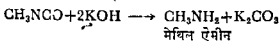
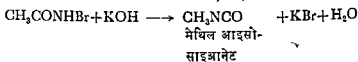
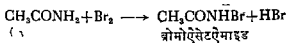
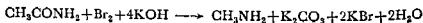
$$CH_3CONH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CONHBr + HBr$$
ब्रोमोऐसेटऐमाइड

$$CH_3CONHBr + KOH \longrightarrow CH_3NCO + KBr + H_2O$$
मेथिल आइसो-साइआनेट

$$CH_3NCO + 2KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3$$
मेथिल ऐमीन

$$HBr + KOH \longrightarrow KBr + H_2O$$

सब पदो को जोडने पर

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

इस प्रकार प्राप्त मेथिल ऐमीन मे, मूल ऐमाइड (ऐसेट-ऐमाइड) की अपेक्षा कार्बन का एक परमाणु कम होता है। अत यह अभिक्रिया सजातीय श्रेणी के अवरोहण (descending of homologous series) के लिए प्रयुक्त होती है।

उपयोग—(1) आर्द्रताग्राही (Hygroscopic) होने के कारण चमडे और कपडे आदि को मुलायम करने के काम आता है।

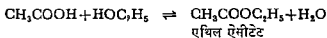
(2) कार्बनिक और अकार्बनिक यौगिको के विलयन के रूप मे काम आता है।

एस्टर (Esters)

जब किसी अम्ल के कार्बोक्सिल मूलक मे उपस्थित हाइड्रॉक्सिल वर्ग का ऐल्कावसी मूलक द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है, तो एस्टर बनते है, अम्ल चाहे कार्बनिक हो या अकार्बनिक। एस्टर, ऐल्कोहॉल और अम्ल की अभिक्रिया के फलस्वरूप बनते हैं। कुछ मुख्य एस्टर ऐसीटिक अम्ल के व्युत्पन्न हैं। उदाहरणार्थ—मेथिल और एथिल ऐसीटेट।

बनाने की सामान्य विधियाँ—(1) कार्बनिक अम्लो के एस्टर सामान्यत अम्ल तथा ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया से बनते हैं। यह क्रिया अकार्बनिक क्षार एव अम्लो के उदासीनीकरण से निम्न दो बातो मे भिन्न है

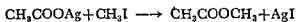
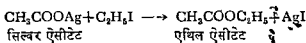
(अ) अभिक्रिया मन्द गति से होती है और (ब) अभिक्रिया उत्क्रमणीय है ।

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
एथिल ऐसीटेट

उपर्युक्त क्रिया मे बना जल फिर एथिल ऐसीटेट से अभिक्रिया करके एथिल ऐल्कोहॉल तथा अम्ल बनाता है। इस प्रकार एक संतुलन बन जाता है जबकि अग्र अभिक्रिया (forward reaction) की गति प्रतीप अभिक्रिया (backward reaction) की गति के समान हो जाती है। अग्र अभिक्रिया को एस्टरीकरण तथा *प्रतीप अभिक्रिया को जल-अपघटन या साबुनीकरण (saponification)* कहते हैं।

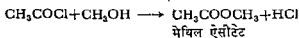
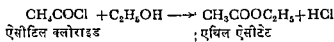
प्रयोग करते समय एक उचित निर्जलीकारक का उपयोग, क्रिया के फलस्वरूप निकले हुए जल को शोषित करने के लिए किया जाता है। इस तरह अग्र अभिक्रिया की गति बढ जाती है।

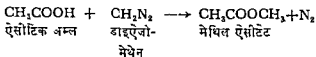
(2) वसीय अम्लों के रजत लवण तथा ऐल्किल आयोडाइड को मिलाकर गर्म करने से भी एस्टर बनते हैं।

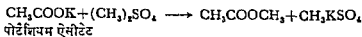
$$CH_3COOAg + C_2H_5I \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + AgI$$
सिल्वर ऐसीटेट — एथिल ऐसीटेट

$$CH_3COOAg + CH_3I \longrightarrow CH_3COOCH_3 + AgI$$

(3) अम्ल क्लोराइड या अम्ल ऐनहाइड्राइड की ऐल्कोहॉल के साथ क्रिया कराने पर एस्टर बनते है।

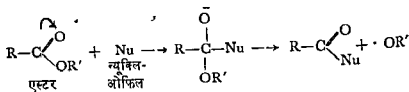
$$CH_3COCl + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$$
ऐसीटिल क्लोराइड — एथिल ऐसीटेट

$$CH_3COCl + CH_3OH \longrightarrow CH_3COOCH_3 + HCl$$
मेथिल ऐसीटेट

(4) किसी अम्ल पर डाइऐजो-मेथेन के ईथरीय विलयन की क्रिया से मेथिल एस्टर बनाये जा सकते है।

$$CH_3COOH + CH_2N_2 \longrightarrow CH_3COOCH_3 + N_2$$
ऐसीटिक अम्ल — डाइऐजो-मेथेन — मेथिल ऐसीटेट

(5) डाइमेथिल सल्फेट और अम्लों के क्षारीय लवणों के साथ क्रिया करने पर उनके मेथिल एस्टर बनाये जाते हैं।

$$CH_3COOK + (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3KSO_4$$
पोटैशियम ऐसीटेट

सामान्य गुण : भौतिक—ये रंगहीन, रोचक गन्ध वाले द्रव हैं। मेथिल ऐसीटेट का क्वथनांक 57.5° सें० तथा एथिल ऐसीटेट का 77.5° सें० है। ये जल में कम तथा कार्बनिक विलायकों में बहुत मिश्रणीय हैं। ये भाप के साथ वाष्पशील हैं।

रासायनिक—जैसा अन्य अम्ल व्युत्पन्नों की अभिक्रियाओं के विषय में बताया गया है ठीक उसी प्रकार एस्टर्स भी न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दिखाते हैं। इनमें न्यूक्लिओफिल उदाहरणार्थ —OH, —OR″ या NH_3 आदि पहले इलेक्ट्रॉन न्यून (electron deficient) कार्बोनिल कार्बन पर आक्रमण करता है और फिर —OR′ समूह का प्रतिस्थापन हो जाता है।

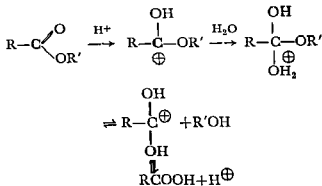
$$\underset{\text{एस्टर}}{R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR'\end{matrix}} + \underset{\text{न्यूक्लिओफिल}}{Nu} \longrightarrow R-\overset{\overset{-}{O}}{\underset{OR'}{C}}-Nu \longrightarrow R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Nu\end{matrix} + \cdot OR'$$

जहा $Nu = OH^-$, OR″ या NH_3 आदि।

अम्लीय माध्यम में एस्टर का जल-अपघटन इस प्रकार होता है :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR'\end{matrix} \xrightarrow{H^+} R-\overset{OH}{\underset{\oplus}{C}}-OR' \xrightarrow{H_2O} R-\overset{OH}{\underset{\oplus OH_2}{C}}-OR'$$

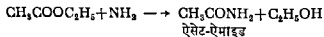
$$\rightleftharpoons R-\overset{OH}{\underset{OH}{C^{\oplus}}} + R'OH$$

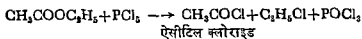
$$\Updownarrow$$

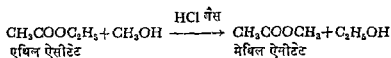
$$RCOOH + H^{\oplus}$$

(1) **जल-अपघटन**—जल, क्षार तथा कार्बनिक खनिज अम्ल के साथ उबालने से एस्टर का जल अपघटन हो जाता है तथा संगत (corresponding) अम्ल तथा ऐल्कोहॉल प्राप्त होते हैं।

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH$$

(2) **अमोनिया के साथ अभिक्रिया-ऐमीनो अपघटन** (Ammonolysis)—ये अमोनिया के साथ ऐमाइड बनाता है और इस विधि को ऐमीनो अपघटन कहते हैं।

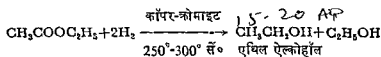
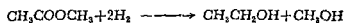
$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{ऐसेट-ऐमाइड}}{CH_3CONH_2} + C_2H_5OH$$

(3) PCl_5 के साथ क्रिया—फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड की अभिक्रिया से अम्ल क्लोराइड बनता है।

$$CH_3COOC_2H_5 + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल क्लोराइड}}{CH_3COCl} + C_2H_5Cl + POCl_3$$

(4) ऐल्कोहॉली-अपघटन (Alcoholysis)—एथिल एस्टर को मेथिल ऐल्कोहॉल तथा HCl गैस के साथ गर्म करके मेथिल एस्टर में रूपान्तरित किया जा सकता है। यह प्रक्रम (process) उत्क्रमणीय (reversible) है तथा इसे ऐल्कोहॉली अपघटन कहते हैं।

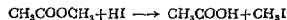
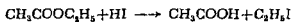
$$\underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5} + CH_3OH \xrightarrow{\text{HCl गैस}} \underset{\text{मेथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOCH_3} + C_2H_5OH$$

(5) अपचयन—जब हाइड्रोजन गैस को किसी एस्टर के ऊपर 250°-300° सें० ताप पर, कॉपर-क्रोमाइट की उपस्थिति में 15 से 20 वायुमण्डलीय दाब पर प्रवाहित किया जाता है तो ऐल्कोहॉल बनता है।

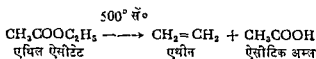
$$CH_3COOC_2H_5 + 2H_2 \xrightarrow[\text{250°-300° सें०}]{\text{कॉपर-क्रोमाइट}} \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3CH_2OH} + C_2H_5OH$$

उसी तरह से

$$CH_3COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_3OH$$

(6) हैलोजेन अम्लों से अभिक्रिया—एस्टर, हैलोजेन अम्लों के साथ अपघटित होकर संगत अम्ल तथा ऐल्किल हैलाइड बनाते हैं।

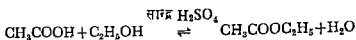
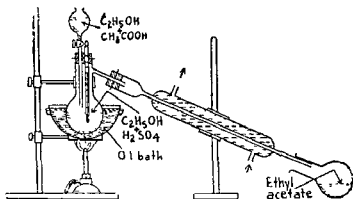
$$CH_3COOC_2H_5 + HI \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5I$$

$$CH_3COOCH_3 + HI \longrightarrow CH_3COOH + CH_3I$$

(7) ताप अपघटन—जब नाइट्रोजन मिश्रित एथिल ऐसीटेट के वाष्प को काच की रूई पर 500° सें० ताप पर प्रवाहित करते हैं तो एथीन और ऐसीटिक अम्ल बनता है।

$$\underset{\text{एथिल ऐसीटेट}}{CH_3COOC_2H_5} \xrightarrow{\text{500° सें०}} \underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2} + \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

एथिल ऐसीटेट, $CH_3COOC_2H_5$

यह एस्टर श्रेणी का एक प्रमुख प्रारूपिक सदस्य है।

बनाने की विधि—प्रयोगशाला म यह ग्लेशल ऐसीटिक अम्ल तथा एथिल ऐल्कोहॉल को सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल की उपस्थिति मे गर्म करने से प्राप्त होता है।

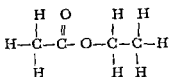
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{\text{सान्द्र } H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

चित्रानुसार आसवन फ्लास्क मे 50 मिली एथिल ऐल्कोहॉल और 50 मिली सान्द्र H_2SO_4 लिया जाता है। बिन्दुकीप मे एथिल ऐल्कोहॉल तथा ग्लेशल ऐसीटिक

चित्र 17 4. एथिल ऐसीटेट का बनाना

अम्ल की समान मात्रा का मिश्रण लेते ह। तेल ऊष्मक पर फ्लास्क का 140° स० तक गर्म किया जाता है और बिन्दुकीप मे रखें मिश्रण को उसी गति से फ्लास्क मे डालते हैं जिस गति से एथिल ऐसीटेट आसुत होता रहता है। एथिल ऐसीटेट के साथ ऐल्कोहॉल, ऐसीटिक अम्ल, जल, ईथर तथा सल्फ्यूरस अम्ल अपद्रव्य के रूप मे थोडी मात्रा म मिल रहते है। इन्हे दूर करने के लिए आसुत को सोडियम कार्बोनेट के सान्द्र विलयन के साथ हिलाकर रख देते हैं। द्रव की दो तह बन जाती हैं। नीचे की तह मे अम्लीय अपद्रव्य रह जाते है। ऊपर की तह को पृथक् कर इसमे सोडियम क्लोराइड या कैल्सियम क्लोराइड मिलाते हैं जिससे ऐल्कोहॉल पृथक् हो जाता है। अब एथिल ऐसीटट को निर्जल $CaCl_2$ डालकर आसवन करते है। 75° से 79° सें० के बीच आसुत होने वाला द्रव शुद्ध एथिल ऐसीटेट होता है।

गुण भौतिक—एथिल ऐसीटेट रगहीन, फलो जैसी विशिष्ट गध वाला द्रव है जिसका क्वथनाक 77·5 सें० है। यह जल से हल्का है, और उसमे बहुत कम विलेय है, परन्तु ऐल्कोहॉल तथा ईथर मे पूर्ण विलेय है।

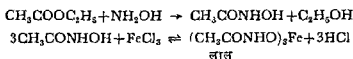
रासायनिक—इसके रासायनिक गुण उसी तरह के होने है जैसे कि पहले बताये जा चुके हैं।

सरचना सूत्र—चूंकि एथिल ऐसीटेट, एथिल ऐल्कोहॉल तथा ऐसीटिक अम्ल दोनों का व्युत्पन्न है, अतः इसका सरचना सूत्र निम्न रूप से दिया जा सकता है —

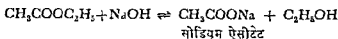
```
  H  O      H  H
  |  ||     |  |
H—C—C— O—C—C—H
  |         |  |
  H         H  H
```

उपयोग—इसका उपयोग विलयन के रूप मे तथा कृत्रिम इत्र बनाने के लिए होता है। कुछ त्वचा रोगों के उपचार के लिए भी यह प्रयोग मे आता है।

एस्टर वर्ग का परीक्षण (फाइल परीक्षण—Feigl Test)—एक बूद एस्टर तथा 0 5 मिली हाइड्रॉक्सिल-ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड का मेथिल ऐल्कोहॉल मे नॉर्मल विलयन और 0 5 मिली कॉस्टिक पोटाश का मेथिल ऐल्कोहाल म विलयन को गर्म कर उबालते है। ठण्डा करके फिर उसे 2N HCl से अम्लीय करते है। फिर एक बूद फेरिक क्लोराइड मिलाते है जिससे बैंगनी लाल रग पैदा हो जाता है।

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_2OH \rightarrow CH_3CONHOH + C_2H_5OH$$

$$3CH_3CONHOH + FeCl_3 \rightleftharpoons \underset{\text{लाल}}{(CH_3CONHO)_3Fe} + 3HCl$$

एस्टरो की समावयवता—एस्टरो का सामान्य सूत्र $C_nH_{2n}O_2$ वही है जो कार्बोक्सिलिक अम्लो का भी है। उदाहरणार्थ मथिल ऐसीटेट, CH_3COOCH_3, प्रोपिओनिक अम्ल C_2H_5COOH का समावयवी है। दो एस्टरो मे भी समावयवता हो सकती है। उदाहरण के लिए मेथिल ऐसीटेट, CH_3COOCH_3 तथा एथिल फॉर्मेट, $HCOOC_2H_5$, एथिल ऐसीटेट, $CH_3COOC_2H_5$ तथा मेथिल प्रोपिऑनेट, $C_2H_5COOCH_3$ आपस म समावयवी हे। इस तरह जब एक हो श्रेणी के एक से अधिक यौगिको मे बहुसयोजक परमाणु या वर्ग स जुडे रहने वाले मूलक भिन्न होते है, एव वे समावयवता दर्शाते ह तब इस प्रकार की समावयवता को **मध्यावयवता** तथा ऐसे यौगिकों को **मध्यावयवी** कहते हैं।

एस्टरो की पहचान—एस्टरो को पहचान के लिए उन्हे 10% सोडियम हाइड्रॉक्साइड घोल के साथ पश्चवाही सघनित्र (reflux condenser) मे तब तक उबालते है जब तक कि कोई तेलीय बूद नही दिखाई पड़ती है।

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{सोडियम ऐसीटेट}}{CH_3COONa} + C_2H_5OH$$

इस प्रकार से प्राप्त मिश्रण का आसवन किया जाता है। एथिल ऐल्कोहॉल आसुत हो जाता है और अम्ल का सोडियम लवण अवशेष के रूप मे नीचे रह जाता है। एस्टरो की सबसे अच्छी पहचान उनका क्वथनाक भी है।

पुनरावर्त्तन

ऐसीटिल क्लोराइड के बनाने की विधियां

CH_3COOH —(PCl_5 या PCl_3 या $SOCl_2$)→ CH_3COCl (ऐसीटिल क्लोराइड)

CH_3COONa —(PCl_3 या $POCl_3$)→ CH_3COCl (ऐसीटिल क्लोराइड)

ऐसीटिक क्लोराइड के गुण—

CH_3COCl (ऐसीटिल क्लोराइड) →

- जल अपघटन → CH_3COOH
- C_2H_5OH → $CH_3COOC_2H_5$ (एथिल ऐसीटेट)
- NH_3 → $CH_3CONHC_6H_5+HCl$ (ऐसेट-ऐमाइड)
- $C_6H_5NH_2$ → CH_3CONH_2+HCl (ऐसेट-ऐनिलाइड)
- अपचयन, Na Hg, जलीय ईथर → CH_3CHO
- CH_3COONa के साथ आसवन करो → $(CH_3CO)_2O$ (ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड)
- C_2H_5MgBr → $CH_3COC_2H_5+Mg\begin{smallmatrix}Br\\Cl\end{smallmatrix}$ (एथिल मेथिल कीटोन)
- $C_2H_5OC_2H_5$ → $CH_3COOC_2H_5+C_2H_5Cl$ (एथिल ऐसीटेट)
- C_2H_5ONa → $CH_3COOC_2H_5+NaCl$
- Cl_2 → $ClCH_2COCl + HCl$ (मोनोक्लोरो ऐसीटिल क्लोराइड)
- C_6H_6, शुष्क $AlCl_3$ → $C_6H_5COCH_3$ (ऐसीटोफिनोन)

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के बनाने की विधियां—

CH_3COONa —(CH_3COCl या SCl_2+Cl_2)→ $(CH_3CO)_2O$ (ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड)

CH_3COOH —(P_2O_5 या अन्य निर्जलीकारक के साथ गर्म करो)→ $(CH_3CO)_2O$

$CH\equiv CH$ —(CH_3COOH, Hg^{++})→ $(CH_3CO)_2O$

ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के गुण

ऐसेट-ऐमाइड के बनाने की विधियां—

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{\text{गर्म करो}} CH_3CONH_2$$

$$CH_3COCl \text{ या } (CH_3CO)_2O \xrightarrow{NH_3} CH_3CONH_2$$

$$CH_3CN \xrightarrow{H_2O_2+NaOH} CH_3CONH_2$$

CH_3CONH_2
ऐसेट-ऐमाइड

ऐसेट-ऐमाइड के गुण—

एथिल ऐसीटेट बनाने की विधियाँ—

C_2H_5OH —(H_2SO_4 की उपस्थिति में CH_3COOH के साथ गर्म करो)→

C_2H_5OH —(CH_3COCl या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के साथ गर्म करो)→

C_2H_5Br —(CH_3COOAg के साथ गर्म करो)→

→ $CH_3COOC_2H_5$ एथिल ऐसीटेट

एथिल ऐसीटेट के गुण—

$CH_3COOC_2H_5$ → (एथिल ऐसीटेट)

- खनिज अम्लों या क्षारों के साथ जल अपघटन → $CH_3COOH+C_2H_5OH$
- NH_3, ऐमीनो अपघटन → $CH_3CONH_2+C_2H_5OH$
- PCl_5 → $CH_3COCl+C_2H_5Cl+POCl_3$
- ऐल्कोहाली अपघटन CH_3OH (HCl गैस) → $CH_3COOCH_3+C_2H_5OH$
- अपचयन, कापर क्रोमाइट $250°-300°$ सें०, 15—20 वायु० दाब → C_2H_5OH
- HI के साथ क्रिया → $CH_3COOH+C_2H_5I$
- ताप अपघटन → $CH_3COOH+C_2H_4$

प्रश्न

1. ऐसीटिल क्लोराइड तथा ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड के बनने की एक-एक प्रमुख विधि का उल्लेख कीजिए। इन दोनों यौगिकों पर जल, अमोनिया तथा एथेनॉल की क्या क्रिया होती है? ऐसीटिल क्लोराइड से ऐसेट-ऐल्डिहाइड कैसे प्राप्त करोगे?

2 ऐसेट-ऐमाइड बनाने की एक विधि एव इसकी चार महत्त्वपूर्ण रासायनिक अभिक्रियाएँ दीजिए ।

3 7 ग्राम मेथिल ऐसीटेट से कितना ऐसेट-ऐमाइड प्राप्त होगा ? (यह मान लीजिए कि एस्टर पूर्ण रूप से ऐमाइड मे परिवर्तित हो जाता है ।)

(उत्तर 2 95 ग्राम)

3 एथिल ऐसीटेट बनाने की प्रयोगशाला विधि का वर्णन कीजिए । एथिल ऐसीटेट (i) अमोनिया (ii) क्षार (iii) मेथिल ऐल्कोहॉल के आधिक्य (गर्म) एव (iv) फास्फोरस पेन्टाक्लोराइड से क्या अभिक्रियाएँ करता है ? रासायनिक समीकरण दीजिए ।

4. क्या होता है जबकि —

(i) ऐसेट-ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ गर्म किया जाता है ।

(ii) ऐसेट-ऐमाइड को नाइट्रस अम्ल के साथ गर्म किया जाता है ।

(iii) एथिल ऐसीटेट की अमोनिया से प्रक्रिया की जाती है ।

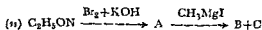
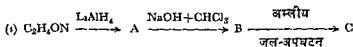
(iv) सोडियम ऐसीटेट को ऐसीटिल क्लोराइड के साथ गर्म किया जाता है ।

(v) ऐसीटिल क्लोराइड का रोजेनमुण्ड विधि द्वारा अपचयन किया जाता है ।

(vi) फॉर्मिक अम्ल अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के साथ अभिक्रिया करता है । (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

5 निम्नलिखित अभिक्रियाओं मे उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए

(i) $C_2H_5ON \xrightarrow{LiAlH_4} A \xrightarrow{NaOH+CHCl_3} B \xrightarrow[\text{जल-अपघटन}]{\text{अम्लीय}} C$

(ii) $C_2H_5ON \xrightarrow{Br_2+KOH} A \xrightarrow{CH_3MgI} B+C$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

6 निम्न के सरचना सूत्र तथा प्रत्येक की एक विशिष्ट अभिक्रिया लिखिए—

(i) एथिल ऐसीटेट (ii) ऐसीटिल क्लोराइड

(iii) ऐसेट-ऐमाइड (iv) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

7 सूचित करो कि निम्न यौगिकों के जोडे म किस यौगिक का जल-अपघटन तीव्रता से होगा । अपने उत्तर की, कारण देते हुए, पुष्टि करो ।

(i) एथिल क्लोराइड और ऐसीटिल क्लोराइड*

(ii) ऐसीटिल क्लोराइड* और मेथिल ऐसीटेट

(*iii*) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड और ऐसीटिल क्लोराइड*

(*iv*) एथिल क्लोराइड और एथिल आयोडाइड*

[संकेत—जिन यौगिको पर * का निशान है, उनका जल-अपघटन तीव्रता से होगा।]

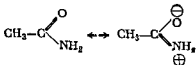
8. (अ) अभिक्रिया की क्रियाविधि देते हुए समझाइए कि क्यो अम्ल व्युत्पन्नों का क्षारीय व अम्लीय माध्यम मे जल-अपघटन उदासीन माध्यम की अपेक्षा सरलता से होता है।

(ब) कौन से यौगिक हॉफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया देते हैं ? रासायनिक समीकरण की सहायना से समझाइए। (राज० पी०एम०टी०, 1976)

9. कारण सहित निम्न यौगिको की अपेक्षिक वाष्पशीलता के विषय मे समझाओ :—

(*i*) CH_3COOH (*ii*) $(CH_3CO)_2O$ (*iii*) $CH_3COOC_2H_5$ (*iv*) CH_3CONH_2

[संकेत—उपरोक्त पदार्थों की वाष्पशीलता का क्रम इस प्रकार है .— $CH_3COOC_2H_5 > CH_3COOH > (CH_3CO)_2O > CH_3CONH_2$। इनके क्वथनाक क्रमश. 77 5°, 118°, 149° और 222° सें० हैं। एथिल ऐसीटेट अध्रुवीय होने के कारण सबमे अधिक वाष्पशील है। ऐसीटिक अम्ल ध्रुवीय होता है, और इसमें हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघनन होता है, अत: कम वाष्पशील है। ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड का अणुभार 102 है जबकि ऐसीटिक अम्ल का 60, अत. उससे कम वाष्पशील है। ऐसेट-ऐमाइड काफी ध्रुवीय यौगिक है जैसा कि उसकी अनुनादी सरचनाओ से विदित है :

$$CH_3-C(=O)-NH_2 \longleftrightarrow CH_3-C(-O^{\ominus})=NH_2^{\oplus}$$

अत. यह सबसे कम वाष्पशील है।]

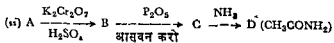
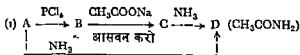
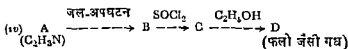
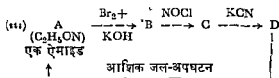
10. निम्न अभिक्रिया क्रमो मे यौगिक A, B, C और D को पहचानो :—

(*i*) $A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow[\text{आसवन करो}]{CH_3COONa} C \xrightarrow{NH_3} D \ (CH_3CONH_2)$; $A \xrightarrow{NH_3} D$

(*ii*) $A \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} B \xrightarrow[\text{आसवन करो}]{P_2O_5} C \xrightarrow{NH_3} D \ (CH_3CONH_2)$

(iii) $\underset{\text{(}C_2H_5ON\text{) एक ऐमाइड}}{A} \xrightarrow[KOH]{Br_2+} B \xrightarrow{NOCl} C \xrightarrow{KCN} D$

(D → A : आंशिक जल-अपघटन)

(iv) $\underset{(C_2H_3N)}{A} \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} B \xrightarrow{SOCl_2} C \xrightarrow{C_2H_5OH} D$ (फलो जैसी गंध)

11. (अ) ऐसीटिल क्लोराइड के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए।

(ब) उचित उदाहरणो सहित स्पष्ट रूप से समझाइये कि निम्नलिखित से आप क्या निष्कर्ष निकालते है :—

(*i*) एक यौगिक के जल-अपघटन से ऐल्कोहॉल तथा अम्ल प्राप्त होता है।

(*ii*) एक यौगिक NaOH तथा ब्रोमीन जल से अभिक्रिया करके प्राथमिक ऐमीन बनाता है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

12. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमो मे, किन्ही छ: मे A, B और C यौगिको के नाम बताइए, रासायनिक समीकरण भी दीजिए :—

(i) $CH_3COOH \xrightarrow{CaCO_3} A \xrightarrow{\text{गर्म करो}} B \xrightarrow{NH_2OH} C$

(ii) $A \xrightarrow{NaOH} B+C$

$B \xrightarrow{\text{गर्म करो}} \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}$

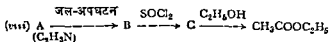
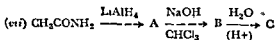
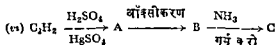
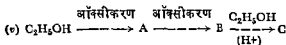
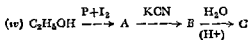
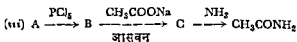
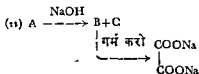
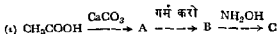
(iii) $A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow[\text{आसवन}]{CH_3COONa} C \xrightarrow{NH_3} CH_3CONH_2$

(iv) $C_2H_5OH \xrightarrow{P+I_2} A \xrightarrow{KCN} B \xrightarrow[(H+)]{H_2O} C$

(v) $C_2H_5OH \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} A \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} B \xrightarrow[(H+)]{C_2H_5OH} C$

(vi) $C_2H_2 \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} A \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} B \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{NH_3} C$

(vii) $CH_3CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} A \xrightarrow[CHCl_3]{NaOH} B \xrightarrow[(H+)]{H_2O} C$

(viii) $\underset{(C_2H_3N)}{A} \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} B \xrightarrow{SOCl_2} C \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3COOC_2H_5$

13. (अ) 10·2 ग्राम ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड प्राप्त करने के लिए कितने ग्राम ऐसीटिल क्लोराइड को सोडियम ऐसीटेट से गर्म करना पड़ेगा ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

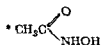
[उत्तर—7 85 ग्राम]

(ब) क्या होता है जब

(i) ऐसेट-ऐमाइड लीथियम ऐलुमिनियम हाइड्राइड के साथ गर्म किया जाता है।

(ii) एथिल ऐसीटेट को NH_2OH* के साथ गर्म किया जाता है।

(iii) ऐसेट ऐमाइड की $NaNO_2$ तथा तनु HCl से क्रिया की जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

* $CH_3C{\overset{O}{\diagup}}\underset{NHOH}{\diagdown}$ ऐसीटिल हाइड्रॉक्सैमिक अम्ल बनेगा।

(स) समीकरण के साथ समझाइए कि ऐसीटोन से ऐसेटऐमाइड किस प्रकार प्राप्त करेंगे।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

ऐमीन्स
(Amines)

ऐलिफैटिक ऐमीनो यौगिक—ऐमीन्स ऐल्किलित (Alkylated) अमोनिया है अर्थात् जब अमोनिया के हाइड्रोजन परमाणुओं को उत्तरोत्तर ऐल्किल समूह या समूहों द्वारा विस्थापित किया जाता है, तब ऐमीन्स बनते हैं। चूंकि अमोनिया मे तीन हाइड्रोजन परमाणु होते हैं, अत ऐमीन्स भी तीन प्रकार के होते हैं।

RNH_2, प्राथमिक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमे $—NH_2$ समूह एक ऐल्किल समूह से बँधा होता है।

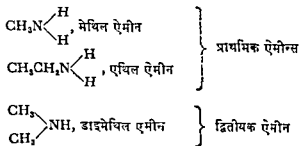
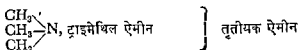
$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!NH$, द्वितीयक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमे $>NH$ समूह दो ऐल्किल समूहो से बँधा होता है।

$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!N$—तृतीयक ऐमीन्स, इनकी विशेषता यह है कि इनमे $>N$ समूह तीन ऐल्किल समूह से बँधा होता है।

इस प्रकार,

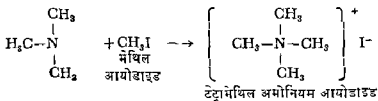
$CH_3N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$, मेथिल ऐमीन
$CH_3CH_2N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$, एथिल ऐमीन
} प्राथमिक ऐमीन्स

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH$, डाइमेथिल एमीन } द्वितीयक ऐमीन

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right> N$$, ट्राइमेथिल ऐमीन — तृतीयक ऐमीन

प्राथमिक ऐमीन्स मे $-NH_2$ समूह ऐमीनो समूह कहलाता है व द्वितीयक ऐमीन्स मे $>NH$ समूह इमिनो समूह कहलाता है और तृतीयक ऐमीन्स मे $\geq N$ समूह तृतीयक नाइट्रोजन परमाणु कहलाता है।

ऐमीन्स के साथ-साथ कुछ चतुष्क (Quaternary) अमोनियम यौगिक है जो कि ऐल्किल हैलाइडो और तृतीयक ऐमीन्स की परस्पर क्रिया से बनते है।

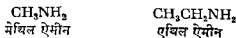
$$H_3C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}} + \underset{\text{मेथिल आयोडाइड}}{CH_3I} \rightarrow \left[CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}}-CH_3 \right]^+ I^-$$

टेट्रामेथिल अमोनियम आयोडाइड

ये यौगिक अकार्बनिक अमोनियम लवणो के अनुरूप है। चतुष्क अमोनियम यौगिको मे नाइट्रोजन का परमाणु $\equiv N-$ पंच सयोजक, चतु.सहसयोजक (Quadri-covalent), एक वैद्युत सयोजक नाइट्रोजन परमाणु कहलाता है।

इस अध्याय मे केवल प्राथमिक ऐमीन्स (मेथिल ऐमीन और एथिल ऐमीन) का विस्तृत अध्ययन किया गया है। अन्य ऐमीन्स का अध्ययन इस पुस्तक की सीमा के बाहर है।

प्राथमिक ऐमीन्स की नाम-पद्धति (Nomenclature)

इस श्रेणी का प्रत्येक सदस्य नाइट्रोजन परमाणु से बंधे ऐल्किल मूलको के नाम मे ऐमीन अनुलग्न (suffix) जोडने से प्राप्त नाम से पुकारा जाता है। जैसे,

CH_3NH_2 मेथिल ऐमीन — $CH_3CH_2NH_2$ *एथिल ऐमीन*

आई०यू०पी०ए०सी० (I.U.P.A.C.) पद्धति मे सामान्यतः ऐमीन्स के साधारण नामो को ही अपना लिया गया है।

यौगिक	सामान्य नाम	*आई०यू०पी०ए०सी० नाम*
CH_3NH_2	मेथिल ऐमीन	मेथिल ऐमीन
$C_2H_5NH_2$	एथिल ऐमीन	एथिल ऐमीन
$CH_3CH_2CH_2NH_2$	प्रोपिल ऐमीन	प्रोपिल ऐमीन

बनाने की विधियाँ—प्राथमिक ऐमीन्स के बनाने के लिए निम्न विधियाँ प्रयुक्त होती हैं :

(1) **हॉफमॉन अभिक्रिया** (Hofmann's reaction) ($RCONH_2 \rightarrow RNH_2$, जहाँ R = ऐल्किल मूलक) **द्वारा**—कम अणुभार वाले ऐलिफैटिक प्राथमिक ऐमीन्स बनाने में यह अभिक्रिया प्रयुक्त होती है।

जब ब्रोमीन और KOH या NaOH की ऐसिड ऐमाइड से क्रिया कराई जाती है तब एक प्राथमिक ऐमीन बनता है, जिसमें प्रयुक्त ऐमाइड से एक कार्बन का परमाणु कम होता है। इस अभिक्रिया को **हॉफमॉन अभिक्रिया** कहते हैं।

अभिक्रिया की क्रियाविधि—अभिक्रिया सम्भवतः निम्न पदों में होती है :

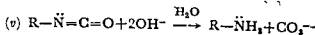
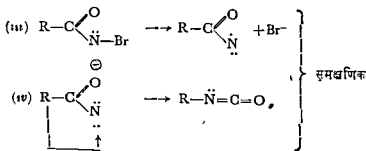
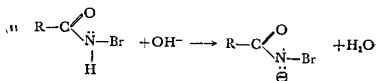
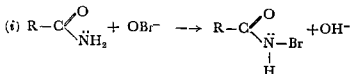
(i) $R-C(=O)-\ddot{N}H_2 + OBr^- \longrightarrow R-C(=O)-\ddot{N}H-Br + OH^-$

(ii) $R-C(=O)-\ddot{N}H-Br + OH^- \longrightarrow R-C(=O)-\dot{N}^{\ominus}-Br + H_2O$

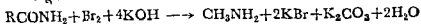
(iii) $R-C(=O)-\ddot{N}^{\ominus}-Br \longrightarrow R-C(=O)-\dot{N}: + Br^-$

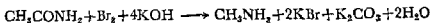
(iv) $R-C(=O)-\ddot{N}: \longrightarrow R-\ddot{N}=C=O$

(पद iii व iv) समक्षणिक

(v) $R-\ddot{N}=C=O + 2OH^- \xrightarrow{H_2O} R-\ddot{N}H_2 + CO_3^{--}$

पद (1) में ऐमाइड का हैलोजेनीकरण होता है। पद (2) में OH^-, H^+ का अपहरण करता है। पद (3) में हैलाइड आयन अलग हो जाता है जिसके फलस्वरूप नाइट्रोजन परमाणु इलेक्ट्रॉन-न्यून हो जाता है। पद (4) में अन्तर-अणुक पुनर्विन्यास (intramolecular rearrangement) होता है और आइसोसाइआनेट बन जाता है। पद (3) व (4) समक्षणिक (simultaneous) होते हैं। पद (5) में आइसोसाइआनेट का जलीय अपघटन हो जाता है जिसके फलस्वरूप ऐमीन व कार्बोनिक अम्ल बनते हैं।

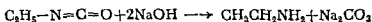
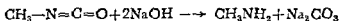
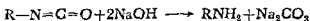
स पूर्ण अभिक्रिया की समीकरण निम्न प्रकार है :

$$RCONH_2+Br_2+4KOH \longrightarrow CH_3NH_2+2KBr+K_2CO_3+2H_2O$$

यदि ऐसेट-ऐमाइड लें तो समीकरण निम्न होगी

$$CH_3CONH_2+Br_2+4KOH \longrightarrow CH_3NH_2+2KBr+K_2CO_3+2H_2O$$

(2) ऐल्किल आइसोसाइआनेट के जल-अपघटन द्वारा—ऐल्किल आइसोसाइआनेट को क्षार के साथ उबालने से जल-अपघटन द्वारा प्राथमिक ऐमीन्स और क्षार कार्बोनेट बनते हैं।

$$R-N=C=O+2NaOH \longrightarrow RNH_2+Na_2CO_3$$

$$CH_3-N=C=O+2NaOH \longrightarrow CH_3NH_2+Na_2CO_3$$

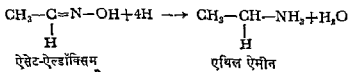
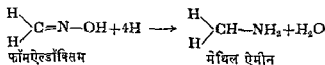
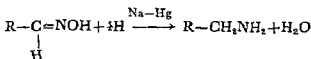
$$C_2H_5-N=C=O+2NaOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_2+Na_2CO_3$$

(3) ऑक्सिम के अपचयन द्वारा—जब ऑक्सिम का सोडियम अमलगम द्वारा अपचयन कराया जाता है तब उसका सगत ऐमीन बनता है।

$$\underset{\substack{|\\H}}{R-C}=NOH+4H \xrightarrow{Na-Hg} R-CH_2NH_2+H_2O$$

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=N-OH+4H \longrightarrow \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>CH-NH_2+H_2O$$

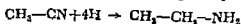
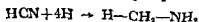
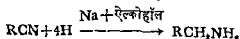
फॉर्मऐल्डॉक्सिम मेथिल ऐमीन

$$CH_3-\underset{\substack{|\\H}}{C}=N-OH+4H \longrightarrow CH_3-\underset{\substack{|\\H}}{CH}-NH_2+H_2O$$

ऐसेट-ऐल्डॉक्सिम एथिल ऐमीन

(4) ऐल्किल साइआनाइडस के अपचयन द्वारा—जब साइआनाइड्स का सोडियम और ऐल्कोहॉल द्वारा अपचयन होता है तब सगत ऐमीन बनते हैं। यह अभिक्रिया **मेण्डिअस अभिक्रिया** (Mendius reaction) कहलाती है।

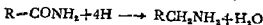
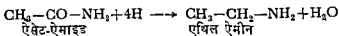
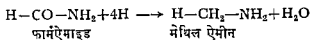
$$RCN+4H \xrightarrow{Na+\text{ऐल्कोहॉल}} RCH_2NH_2$$

$$HCN+4H \rightarrow H-CH_2-NH_2$$

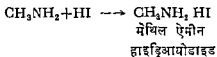
$$CH_3-CN+4H \rightarrow CH_3-CH_2-NH_2$$

(5) ऐसिड-ऐमाइडस के अपचयन द्वारा—जब सोडियम और ऐल्कोहॉल द्वारा ऐसिड ऐमाइड्स का अपचयन होता है तब उनके सगत ऐमीन्स बनते हैं।

$$R-CONH_2+4H \longrightarrow RCH_2NH_2+H_2O$$

$$H-CO-NH_2+4H \longrightarrow H-CH_2-NH_2+H_2O$$
फार्मऐमाइड मेथिल ऐमीन

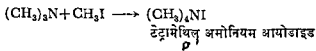
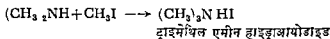
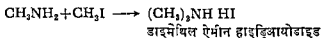
$$CH_3-CO-NH_2+4H \longrightarrow CH_3-CH_2-NH_2+H_2O$$
ऐसेट-ऐमाइड एथिल ऐमीन

(6) **ऐल्किल हैलाइडस पर अमोनिया की क्रिया द्वारा**—*ऐल्किल हैलाइडो को* जलीय अथवा ऐल्कोहॉली अमोनिया के विलयन के साथ बन्द की हुई नली में गर्म करने से भी प्राथमिक ऐमीन्स बनते हैं। निकली हुई हैलोजेन ऐसिड, ऐमीन के साथ लवण बनाती है।

$$CH_3 \quad I \quad + \quad H \quad NH_2 \longrightarrow CH_3NH_2+HI$$

$$CH_3NH_2+HI \longrightarrow CH_3NH_2\,HI$$
मेथिल ऐमीन हाइड्रिआयोडाइड

उपरोक्त विधि मे मेथिल ऐमीन के साथ-साथ द्वियीयक और तृतीयक ऐमीन्स के लवण और चतुष्क अमोनिया लवण भी बनते है जैसा कि निम्न समीकरणो मे बतलाया गया है।

$$CH_3NH_2+CH_3I \longrightarrow (CH_3)_2NH\,HI$$
डाइमेथिल ऐमीन हाइड्रिआयोडाइड

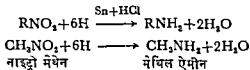
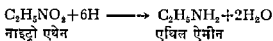
$$(CH_3)_2NH+CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3N\,HI$$
ट्राइमेथिल एमीन हाइड्रायोडाइड

$$(CH_3)_3N+CH_3I \longrightarrow (CH_3)_4NI$$
टेट्रामेथिल् अमोनियम आयोडाइड

विभिन्न ऐमीन्स के पृथक्करण मे बहुत कठिनाई होती है, चूँकि इनके क्वथनाक बहुत निकट हैं अत यह विधि ऐमीन्स के बनाने के लिए बहुत उपयोगी नहीं है।

(7) **नाइट्रोऐल्केन्स के अपचयन द्वारा**—नाइट्रो समूह अपचयन द्वारा ऐमीनो समूह मे सुगमता से परिवर्तित हो जाता है। अपचयन टिन और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड से अथवा हाइड्रोजन और उत्प्रेरक द्वारा होता है।

$$RNO_2+6H \xrightarrow{Sn+HCl} RNH_2+2H_2O$$

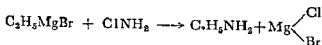
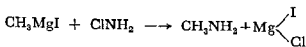
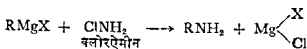
$$CH_3NO_2+6H \longrightarrow CH_3NH_2+2H_2O$$
नाइट्रो मेथेन मेथिल ऐमीन

$$\underset{\text{नाइट्रो एथेन}}{C_2H_5NO_2} + 6H \longrightarrow \underset{\text{एथिल ऐमीन}}{C_2H_5NH_2} + 2H_2O$$

चूंकि नाइट्रो-पैराफिन्स (Nitro-paraffins) सुलभ उपलब्ध हो जाते हैं, अत अब यह ऐमीन्स बनाने की एक प्रमुख विधि होती जा रही है।

(8) **ग्रीन्यार अभिकर्मकों से**—जब ऐल्किल मैग्नीशियम हैलाइड क्लोरऐमीन से क्रिया करता है तब प्राथमिक ऐमीन्स बनते है। उदाहरणार्थ,

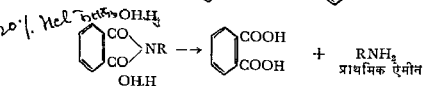
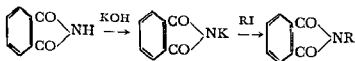
$$RMgX + \underset{\text{क्लोरऐमीन}}{ClNH_2} \longrightarrow RNH_2 + Mg\begin{matrix} X \\ Cl \end{matrix}$$

$$CH_3MgI + ClNH_2 \longrightarrow CH_3NH_2 + Mg\begin{matrix} I \\ Cl \end{matrix}$$

$$C_2H_5MgBr + ClNH_2 \longrightarrow C_2H_5NH_2 + Mg\begin{matrix} Cl \\ Br \end{matrix}$$

(9) **गेब्रिल थैलिमाइड सश्लेषण** (Gabriel's Phthalimide Synthesis) —जब थैलिमाइड की ऐल्कोहॉली पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड से क्रिया कराई जाती है तो पोटैशियम थैलिमाइड बनता है जो ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कर N-ऐल्किल थैलिमाइड बनाता है जिसका 20% HCl की उपस्थिति मे जल-अपघटन करा कर प्राथमिक ऐमीन प्राप्त किया जाता है। दूसरा उत्पाद थैलिक अम्ल होता है जिसे पुनः थैलिमाइड मे सरलता से बदला जा सकता है।

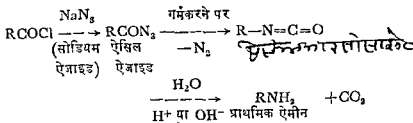
$$C_6H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow{KOH} C_6H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>NK \xrightarrow{RI} C_6H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>NR$$

20% HCl

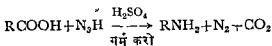
$$C_6H_4\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>NR \;\; \begin{matrix} OH.H \\ OH.H \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + \underset{\text{प्राथमिक ऐमीन}}{RNH_2}$$

शुद्ध प्राथमिक ऐमीन्स बनाने की यह एक उत्तम विधि है।

(10) **कर्टियस अभिक्रिया** (Curtius reaction)—जब किसी ऐसिल ऐजाइड को गर्म किया जाता है तो आइसोसाइआनेट बनता है और नाइट्रोजन गैस निकल जाती है। आइसोसाइआनेट जल-अपघटन करने पर प्राथमिक ऐमीन देते हैं। ऐसिल ऐजाइड को सरलता से प्राप्त करने के लिए ऐसिल क्लोराइड की सोडियम ऐजाइड से क्रिया कराते हैं।

$$\underset{}{RCOCl} \xrightarrow{NaN_3} \underset{\substack{\text{(सोडियम ऐसिल} \\ \text{ऐज़ाइड) ऐजाइड}}}{RCON_3} \xrightarrow[-N_2]{\text{गर्मकरने पर}} R{-}N{=}C{=}O$$

$$\xrightarrow[H^+ \text{ या } OH^-]{H_2O} \underset{\text{प्राथमिक ऐमीन}}{RNH_2} + CO_2$$

यह विधि भी शुद्ध प्राथमिक ऐमीन्स बनाने की एक उत्तम विधि है। हाफमॉन विधि की भाति यह अभिक्रिया भी श्रेणी मे अध गमन के लिए काम आती है।

कर्टियस अभिक्रिया के रूपान्तरित रूप को **श्मिट अभिक्रिया** (Schmidt-reaction) कहते हैं। इस अभिक्रिया मे ऐसिल हैलाइड के स्थान पर सीधे ही अम्ल का और हाइड्रेजाइड के स्थान पर हाइड्रेजोइक अम्ल का प्रयोग किया जाता है।

$$RCOOH + N_3H \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{H_2SO_4} RNH_2 + N_2 + CO_2$$

सामान्य गुण *भौतिक*—सामान्य व्यवहार मे ऐमीन्स की अमोनिया से समानता है। पहला सदस्य मेथिल ऐमीन दाह्य गैस है। ऊपर के ऐमीन्स वाष्पशील द्रव्य है और सबसे ऊपर के ऐमीन्स ठोस है। नीचे के ऐमीन्स जल मे बहुत विलेय हैं जबकि ऊपर के एमीन्स की विलेयता धीरे-धीरे कम होती जाती है।

ऐमीन्स का क्षारकीय गुण (Basic nature)

रासायनिक गुणो के अध्ययन से पहले हम यहा विभिन्नि ऐमीनो के क्षारकीय गुणों के बारे मे कुछ विस्तार मे बताएँगे।

यह तुम जानते हो कि ऐमीन्स अमोनिया के व्युत्पन्न होते है अतः उसकी भाँति ये भी क्षारकीय होते हैं। ऐमीन्स और अमोनिया दोनों मे यह क्षारकीय गुण उनमे उपस्थित नाइट्रोजन परमाणु पर विद्यमान अयुग्मित इलेक्ट्रॉनो के युग्म के कारण होता है, जो सरलता से प्रोटॉन ग्रहण कर लेता है।

ऐलिफैटिक ऐमीन मे ऐल्किल समूह उसे अमोनिया की अपेक्षा अधिक क्षारकीय बना देते हैं क्योंकि इलेक्ट्रॉन निर्मोची (*electron releasing*) ऐल्किल समूह (+I समूह) प्रतिस्थापित NH_4^+ धनावेश को फैलाने की कोशिश करता है। इस प्रकार अमोनियम आयन का ऐल्किल समूह के इलेक्ट्रॉनो का निर्मोचन होन के कारण, स्थायीकरण (stabilisation) हो जाता है। हम इस पर दूसरी तरह भी विचार कर सकते हैं कि ऐल्किल समूह इलेक्ट्रॉनो को नाइट्रोजन की और ढकेलता है। इस प्रकार अम्ल से साझा करने के लिए अधिक इलेक्ट्रॉन्स प्राप्य (available) हो जाते हैं, जिसके फलस्वरूप वह एक प्रबलित बेस बन जाता है। इससे स्पष्ट हो

जाता है कि द्वितीयक ऐमीन, प्राथमिक ऐमीन की अपेक्षा और प्राथमिक ऐमीन अमोनिया की अपेक्षा क्यो अधिक प्रबल बेस होते हैं।

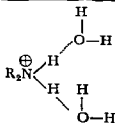
इसी प्रकार तृतीयक ऐमीन को द्वितीयक ऐमीन की अपेक्षा अधिक प्रबल बेस होना चाहिए। परन्तु ऐसा नही होता। इसके कई कारण है जिनमे से कुछ प्रमुख कारणो का वणन नीचे किया गया है —

(i) त्रिविम विन्यासी बाधा (Steric hindrance) के कारण—तृतीयक ऐमीन के अणु मे नाइट्रोजन तीन स्थूल (bulky) ऐल्किल समूहो से काफी सीमा तक घिरा रहता है जो किसी भी अम्ल को नाइट्रोजन परमाणु तक आने मे बाधा पहुचाता है। फलस्वरूप तृतीयक ऐमीन्स द्वितीयक ऐमीन्स से अधिक क्षारकीय नही होते। तीनो ऐमीन्स के सरचनात्मक सूत्र नीचे दिए गए हैं जिससे उपरोक्त बात के समझने मे कुछ सहायता मिलेगी।

$$R \rightarrow \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{N}} \qquad R \rightarrow \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{\downarrow}}{N}} \qquad R \rightarrow \underset{\underset{R}{\uparrow}}{\overset{\overset{R}{\downarrow}}{N}}$$

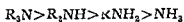
प्राथमिक ऐमीन   द्वितीयक ऐमीन   तृतीयक ऐमीन

जहा R ऐल्किल समूह को प्रदर्शित करता है।

(ii) विलायक सकरण (Solvation) के कारण—जलीय विलयन मे ऐमीन्स की क्षारकता केवल इस बात पर ही निर्भर नही करती कि उसमे उपस्थित नाइट्रोजन-परमाणु प्रोटॉन को कितनी शीघ्रता से ग्रहण कर सकता है बल्कि इस बात पर भी निर्भर करती है कि प्रोटॉन ग्रहण करने के पश्चात प्राप्त धनायन मे विलायक (जहा जल) के अणुओं के साथ योग करने की क्या क्षमता है। जल के अणुओं के साथ योग हाइड्रोजन बन्धन द्वारा होता है। इस विलायक सकरण के कारण धनायन स्थाई हो जाता है और इस प्रकार जितना अधिक हाइड्रोजन बन्धन होगा उतना ही धनायन अधिक स्थाई होगा और उतनी ही विलयन की क्षारकता अधिक होगी। नीचे दिए गए सूत्रो से स्पष्ट है कि द्वितीयक ऐमीन मे तृतीयक ऐमीन की अपेक्षा हाइड्रोजन बन्धन अधिक होता है और इसलिए तृतीयक ऐमीन द्वितीयक ऐमीन की अपेक्षा कम क्षारकीय गुण दिखावेगा।

$$R_2\overset{\oplus}{N}\langle^{H\cdots O(H)-H}_{H\cdots O(H)-H}$$ अधिक क्षारकीय है $$> R_3\overset{\oplus}{N}-H\cdots\underset{}{\overset{\overset{H}{|}}{O}}-H$$ से

ऊपर के दोनो कारण प्रेरणिक प्रभाव के विपरीत कार्य करते हैं और किसी भी ऐमीन का परिणामी क्षारकीय गुण इनके सम्मिलित प्रभाव के कारण होता है और इसी से श्रेणी $NH_3 \rightarrow RNH_2 \rightarrow R_2NH \rightarrow R_3N$ मे जाते समय द्वितीयक ऐमीन के बाद यह क्रम मे अपवाद पैदा करता है।

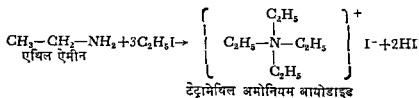
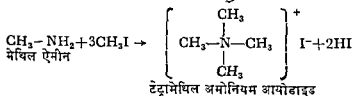
यदि विलायक सकरण की बात सही मानी जाए तो ऐमीन्स की क्षारकता का क्रम ऐसे विलायकों में जिनमे हाइड्रोजन बन्धन सम्भव नही है, वही होगा जैसा कि प्रेरणिक प्रभाव के कारण होना चाहिए। वास्तविकता भी यही है जबकि हम क्लोरो-बेन्जीन को विलायक के रूप मे लेते है और विभिन्न ऐमीन्स के क्षारकीय गुणों की तुलना करते हैं। हम पाते हैं कि उनके बेसिक सामर्थ्यता का क्रम इस प्रकार होता है।

$$R_3N > R_2NH > RNH_2 > NH_3$$

यदि अमोनिया के एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु को किसी इलेक्ट्रॉन पृथक करने वाले (electron withdrawing) समूह जैसे क्लोरीन, फ्लुओरीन, NO_2 आदि से विस्थापित किया जाए तो प्राप्त यौगिक अमोनिया की अपेक्षा कम क्षारकीय होगा; जैसे क्लोरऐमीन अमोनिया से कम क्षारकीय होता है।

रासायनिक—सभी ऐमीन बेसिक हैं और रासायनिक अभिक्रियाओ मे अमोनिया से मिलते-जुलते होते हैं। कुछ प्रमुख अभिक्रियाओ का वर्णन नीचे किया गया है—

(1) ऐल्किलीकरण : चतुष्क अमोनियम यौगिको का बनना—ऐल्किल हैलाइडो के आधिक्य मे क्रिया कराने पर प्राथमिक ऐमीन्स, चतुष्क अमोनियम यौगिक बनाते हैं। इन यौगिको मे नाइट्रोजन परमाणु पाँच संयोजकता ग्रहण करता है और ये यौगिक अमोनियम लवणो के समान हैं।

$$\underset{\text{मेथिल ऐमीन}}{CH_3-NH_2} + 3CH_3I \rightarrow \underset{\text{टेट्रामेथिल अमोनियम आयोडाइड}}{\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-N-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \right]^+ I^-} + 2HI$$

$$\underset{\text{एथिल ऐमीन}}{CH_3-CH_2-NH_2} + 3C_2H_5I \rightarrow \underset{\text{टेट्रामेथिल अमोनियम आयोडाइड}}{\left[\begin{array}{c} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5-N-C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \right]^+ I^-} + 2HI$$

(2) बेसिक गुण . लवणों का बनना—(i) प्राथमिक ऐमीन्स गुणों में तीव्र बेसिक होते हैं। ये जल से क्रिया करके हाइड्रॉक्सिल आयन्स देते हैं और हाइड्रॉक्सिल आयन्स का यह सान्द्रण भारी धातुओं के हाइड्रॉक्साइड्स के अवक्षेपण के लिए पर्याप्त होता है।

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H \rightleftharpoons CH_3\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

मेथिल ऐमीन — मेथिल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड

$$CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3 + \overset{-}{O}H$$

एथिल ऐमीन — एथिल अमोनियम हाइड्रॉक्साइड

$$3(CH_3\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H) + FeCl_3 \rightarrow 3(CH_3NH_3\ Cl + Fe(OH)_3$$

मेथिल अमोनियम क्लोराइड

$$3(C_2H_5\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H) + FeCl_3 \rightarrow 3(C_2H_5NH_3)Cl + Fe(OH)_3$$

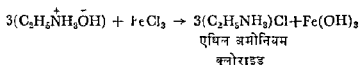
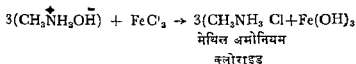
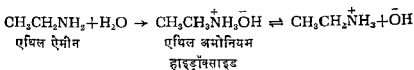
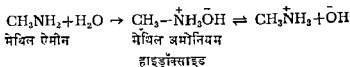
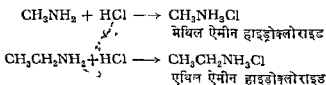
एथिल अमोनियम क्लोराइड

(ii) ये सान्द्र ऐसिडों से क्रिया करके क्रिस्टलीय लवण बनाते हैं, जैसे—

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3NH_3Cl$$

मेथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड

$$CH_3CH_2NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2NH_3Cl$$

एथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड

नोट—ऐमीन्स के आपेक्षिक बेसिक गुणों के विषय में पहले ही बताया जा चुका है।

(3) जटिल लवणों का बनाना—क्लोरऑरिक ऐसिड ($HAuCl_4$) और क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड (H_2PtCl_6) के साथ प्राथमिक ऐमीन्स जटिल लवण बनाते हैं। HCl की उपस्थिति इस अभिक्रिया में तीव्रता लाती है।

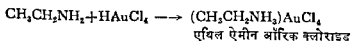
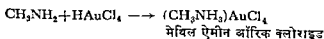
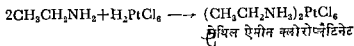
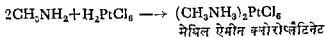
$$CH_3NH_2 + HAuCl_4 \longrightarrow (CH_3NH_3)AuCl_4$$

मेथिल ऐमीन ऑरिक क्लोराइड

$$CH_3CH_2NH_2 + HAuCl_4 \longrightarrow (CH_3CH_2NH_3)AuCl_4$$

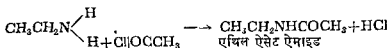
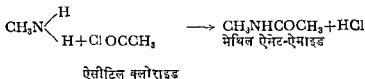
एथिल ऐमीन ऑरिक क्लोराइड

$$2CH_3NH_2 + H_2PtCl_6 \longrightarrow (CH_3NH_3)_2PtCl_6$$
मेथिल ऐमीन क्लोरोप्लैटिनेट

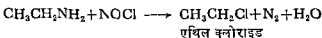
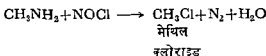
$$2CH_3CH_2NH_2 + H_2PtCl_6 \longrightarrow (CH_3CH_2NH_3)_2PtCl_6$$
एथिल ऐमीन क्लोरोप्लैटिनेट

(4) **ऐसीटिलीकरण** (Acetylation)—**प्रतिस्थापित ऐमाइड्स का बनाना**—ऐसिड क्लोराइड्स या ऐसिड ऐनहाइड्राइड्स से क्रिया करके प्राथमिक ऐमीन्स, प्रतिस्थापित ऐमाइडस बनाते हैं। यह क्रिया ऐसीटिलीकरण कहलाती है।

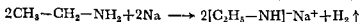
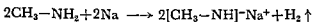
$$CH_3N\begin{cases} H \\ H + Cl\,OCCH_3 \end{cases} \longrightarrow CH_3NHCOCH_3 + HCl$$
मेथिल ऐसेट-ऐमाइड

ऐसीटिल क्लोराइड

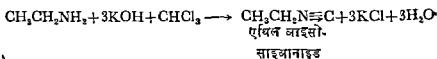
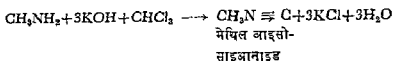
$$CH_3CH_2N\begin{cases} H \\ H + Cl|OCCH_3 \end{cases} \longrightarrow CH_3CH_2NHCOCH_3 + HCl$$
एथिल ऐसेट ऐमाइड

(5) **ऐल्किल क्लोराइडस का बनाना**—नाइट्रोसिल क्लोराइड, NOCl से क्रिया करके प्राथमिक ऐमीन्स ऐल्किल क्लोराइडस बनाते है।

$$CH_3NH_2 + NOCl \longrightarrow CH_3Cl + N_2 + H_2O$$
मेथिल क्लोराइड

$$CH_3CH_2NH_2 + NOCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + N_2 + H_2O$$
एथिल क्लोराइड

(6) **सोडियम लवणो का बनाना**—धात्विक सोडियम के साथ गर्म करने पर प्राथमिक ऐमीन्स सोडियम लवण बनाते हैं।

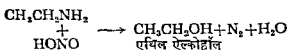
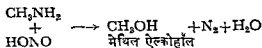
$$2CH_3-NH_2 + 2Na \longrightarrow 2[CH_3-NH]^-Na^+ + H_2\uparrow$$
$$2CH_3-CH_2-NH_2 + 2Na \longrightarrow 2[C_2H_5-NH]^-Na^+ + H_2\uparrow$$

(7) **ऐल्किल आइसोसाइआनाइडस का बनाना**—क्लोरोफॉर्म ($CHCl_3$) और ऐल्कोहॉली क्षार विलयन के साथ गर्म करने पर प्राथमिक ऐमीन्स आइसोसाइआनाइडस बनाते हैं। आइसोसाइआनाइडस की विशेष उत्तेजक गंध होती है। अतः यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन्स के परीक्षण मे काम आती है। यह अभिक्रिया **आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया या कार्बिलऐमीन अभिक्रिया** (Carbylamine reaction) कहलाती है।

$$CH_3NH_2+3KOH+CHCl_3 \longrightarrow CH_3N \equiv C+3KCl+3H_2O$$
मेथिल आइसो-
साइआनाइड

$$CH_3CH_2NH_2+3KOH+CHCl_3 \longrightarrow CH_3CH_2N\equiv C+3KCl+3H_2O$$
एथिल आइसो-
साइआनाइड

द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स यह परीक्षण नही देते हैं ।

(8) नाइट्रस ऐसिड से अभिक्रिया—ऐल्कोहॉल्स का बनाना—नाइट्रस ऐसिड HNO_2 ($NaNO_2+HCl$) के साथ क्रिया करने पर प्राथमिक ऐमीन्स ऐल्कोहॉल्स बनाते हैं तथा नाइट्रोजन निकलती है ।

$$\begin{matrix} CH_3NH_2 \\ + \\ HONO \end{matrix} \longrightarrow CH_3OH \quad +N_2+H_2O$$
मेथिल ऐल्कोहॉल

$$\begin{matrix} CH_3CH_2NH_2 \\ + \\ HONO \end{matrix} \longrightarrow CH_3CH_2OH+N_2+H_2O$$
एथिल ऐल्कोहॉल

उपरोक्त समीकरणों से जैसा प्रतीत होता है, क्रिया इतनी सरल नही होती बल्कि काफी जटिल होती है और ऐल्कोहॉल के साथ-साथ कई कार्बनिक पदार्थ बनते हैं । क्रियाविधि आगे समझाई गई है —

क्रियाविधि—नाइट्रस अम्ल प्राथमिक ऐमीन्स से क्रिया कर पहले कार्बोनियम आयन और नाइट्रोजन बनाता है। यह कार्बोनियम आयन विभिन्न न्यूक्लिओफिल (जैसे जल, ऐल्कोहॉल, $\overset{\ominus}{Cl}$, $\overset{\ominus}{NO_2}$ आदि) से क्रिया कर विभिन्न पदार्थ बनाता है ।

$$RCH_2NH_2+HONO \longrightarrow RCH_2^+$$
कार्बोनियम आयन

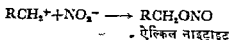
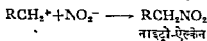
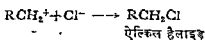
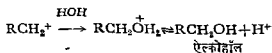
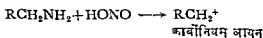
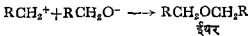
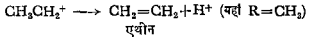
$$RCH_2^+ \xrightarrow{HOH} RCH_2\overset{+}{O}H_2 \rightleftharpoons RCH_2OH+H^+$$
ऐल्कोहॉल

$$RCH_2^++Cl^- \longrightarrow RCH_2Cl$$
ऐल्किल हैलाइड

$$RCH_2^++NO_2^- \longrightarrow RCH_2NO_2$$
नाइट्रो-ऐल्केन

$$RCH_2^++NO_2^- \longrightarrow RCH_2ONO$$
ऐल्किल नाइट्राइट

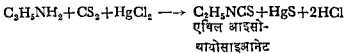
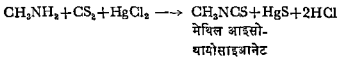
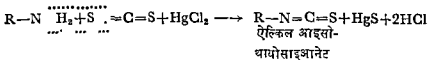
$$CH_3CH_2^+ \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H^+ \text{ (यहाँ } R{=}CH_3)$$
एथीन

$$RCH_2^+ + RCH_2O^- \longrightarrow RCH_2OCH_2R$$
ईथर

नोट—इस अभिक्रिया का कोई वास्तविक महत्व नहीं है क्योंकि कोई भी एक कार्बनिक पदार्थ अच्छी मात्रा में नहीं बनता, यद्यपि नाइट्रोजन की प्राप्ति परिमाणात्मक होती है।

(9) **कार्बन डाइसल्फाइड के साथ अभिक्रिया**—जब प्राथमिक ऐमीन्स को मर्क्यूरिक क्लोराइड की उपस्थिति में कार्बन डाइसल्फाइड के साथ संघनित किया जाता है तो ऐल्किल आइसोथायोसाइआनेट बनते हैं। इन पदार्थों की गंध सरसों के तेल की गंध के समान होती है, अतः इस अभिक्रिया को **हॉफमॉन मस्टर्ड आयल अभिक्रिया** (Hofmann's mustard oil reaction) भी कहते हैं।

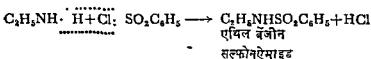
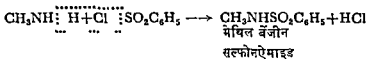
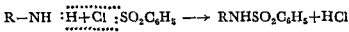
$$R{-}N\,H_2 + S{=}C{=}S + HgCl_2 \longrightarrow R{-}N{=}C{=}S + HgS + 2HCl$$
ऐल्किल आइसो-थायोसाइआनेट

$$CH_3NH_2 + CS_2 + HgCl_2 \longrightarrow CH_3NCS + HgS + 2HCl$$
मेथिल आइसो-थायोसाइआनेट

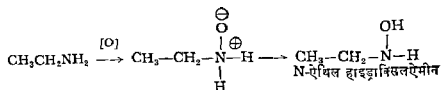
$$C_2H_5NH_2 + CS_2 + HgCl_2 \longrightarrow C_2H_5NCS + HgS + 2HCl$$
एथिल आइसो-थायोसाइआनेट

(10) **सल्फोनऐमाइड्स का बनाना**—बेंजीन सल्फोनिल क्लोराइड, $C_6H_5SO_2Cl$ के साथ क्रिया करने पर प्राथमिक ऐमीन्स सल्फोनऐमाइड्स बनाते है जो कि कास्टिक क्षारों मे विलेय होते हैं।

$$R{-}NH\,H + Cl\,SO_2C_6H_5 \longrightarrow RNHSO_2C_6H_5 + HCl$$

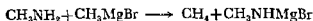
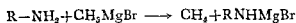
$$CH_3NH\,H + Cl\,SO_2C_6H_5 \longrightarrow CH_3NHSO_2C_6H_5 + HCl$$
मेथिल बेंजीन सल्फोनऐमाइड

$$C_2H_5NH\,H + Cl\,SO_2C_6H_5 \longrightarrow C_2H_5NHSO_2C_6H_5 + HCl$$
एथिल बेंजीन सल्फोनऐमाइड

(11) ऑक्सीकरण—हाइड्रोजन परॉक्साइड या परऐसिड प्राथमिक ऐमीन्स को ऑक्सीकृत कर देते हैं। इसमें प्राथमिक ऐमीन्स से ऑक्सीजन का संयोग हो जाता है और ऐमीन ऑक्साइड के प्रकार के मध्यवर्ती (intermediate) यौगिक बनते हैं जिनका पुनर्विन्यास (rearrangement) हो जाता है और हाइड्रॉक्सिलऐमीन्स बन जाते हैं। उदाहरणार्थ,

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{[O]} CH_3-CH_2-\overset{\overset{\ominus}{O}}{\underset{H}{\overset{|\oplus}{N}}}-H \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{OH}{\overset{|}{N}}-H$$

N-ऐथिल हाइड्राक्सिलऐमीन

(12) ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया—ग्रीन्यार अभिकर्मक के साथ क्रिया कर हाइड्रोकार्बन्स बनाते हैं।

$$R-NH_2+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4+RNHMgBr$$

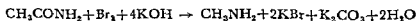
$$CH_3NH_2+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4+CH_3NHMgBr$$

व्यक्तिगत सदस्य

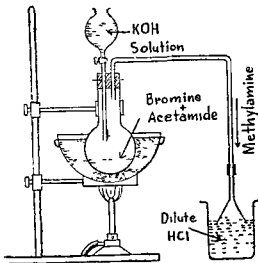
मेथिल ऐमीन, CH_3NH_2

प्राथमिक ऐमीन्स की श्रेणी का यह प्रथम सदस्य है। प्रकृति में प्राथमिक ऐमीन सामान्य उपापचय (metabolism) के प्राथमिक क्रियाफल अथवा द्वितीयक क्रियाफल (जो कि प्राथमिक क्रियाफल के अपघटन से प्राप्त होते हैं) के रूप में पाये जाते हैं। सड़ी हुई मच्छली में विशेष प्रकार की गन्ध ऐमीन की उपस्थिति के कारण ही होती है।

बनाना—मेथिल ऐमीन पूर्ववर्णित किसी भी सामान्य विधि द्वारा बनाई जाती है।

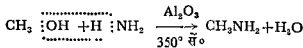
प्रयोगशाला विधि (हॉफमान ब्रोमऐमाइड अभिक्रिया द्वारा)—ऐसेट-ऐमाइड पर ब्रोमीन व कॉस्टिक पोटाश की क्रिया से यह प्रयोगशाला में बहुत आसानी से बनाई जाती है।

$$CH_3CONH_2+Br_2+4KOH \rightarrow CH_3NH_2+2KBr+K_2CO_3+2H_2O$$

लगभग 10 ग्राम ऐसेट-ऐमाइड और 9 मिली ब्रोमीन को एक आसवन फ्लास्क में लेकर बर्फ के ठण्डे जल में ठण्डा किया जाता है। इनमें 10 प्रतिशत KOH विलयन का 80 मिली आयतन धीरे-धीरे मिला कर हिलाया जाता है जिससे इसका गहरा पीला रंग हो जाय। इसमें अब टोंटीदार कीप (tap funnel) द्वारा 40% KOH विलयन के 80 मिली आयतन मिलाकर, मिश्रण को लगभग, 70° सें०

पर गर्म किया जाता है (देखो चित्र 18·1)। जब मिश्रण का पीला रंग पूर्ण रूप से लुप्त हो जाता है तब इसका आसवन हो जाता है। इस प्रकार जो मेथिल ऐमीन गैस

चित्र 18·1. मेथिल ऐमीन का बनाना

निकलती है, वह शोपित्र मे लिए गए तनु हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड विलयन मे विलेय हो जाती है। शोपित्र का विलयन जल-ऊष्मक पर वाष्पायन करने पर ठोस मेथिल ऐमीन हाइड्रोक्लोराइड देता है। यदि आवश्यकता हो, तो मुक्त मेथिल ऐमीन प्राप्त करने के लिए लवण की क्षार से क्रिया कराई जाती है।

निर्माण (Manufacture)—मेथिल ऐमीन के औद्योगिक निर्माण के लिए अमोनिया और मेथिल ऐल्कोहॉल के मिश्रण के वाष्प को 350° सें० पर गर्म किए ऐलुमिना (Al_2O_3) पर प्रवाहित किया जाता है।

$$CH_3 \vdots OH + H \vdots NH_2 \xrightarrow[350° \text{ सें०}]{Al_2O_3} CH_3NH_2 + H_2O$$

गुण : भौतिक—मेथिल ऐमीन एक रंगहीन गैस है। इसका क्वथनांक —7·6° सें० है। यह जल मे बहुत विलेय है। इसकी मछली की तरह अप्रिय गंध है। ऐमीन के वाष्प वायु मे शीघ्र जलते है। इसका जलीय विलयन अमोनिया से अधिक तीव्र क्षारीय होता है।

रासायनिक—यह एक प्ररूपी (typical) प्राथमिक ऐमीन है और ऊपर वर्णित सभी सामान्य अभिक्रियाएँ देता है।

उपयोग—(i) इसका उपयोग चमडी से बाल हटाने मे किया जाता है। (ii) प्रशीतक कार्यों में भी इसका उपयोग होता है।

एथिल ऐमीन, $C_2H_5NH_2$

प्राथमिक ऐमीन्स की सजातीय (homologous) श्रेणी का यह दूसरा सदस्य है।

बनाना—पहले वर्णित विधियो मे से किसी भी विधि द्वारा यह बनाया जा सकता है।

गुण भौतिक—यह एक रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक 16.6° सें० है। इसकी तीव्र अमोनिकल गंध होती है और तीखा स्वाद होता है। यह ज्वलनशील है, तथा जलने पर पीली लौ देता है।

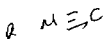
रासायनिक—रासायनिक दृष्टि से यह प्राथमिक ऐमीन्स की सब अभिक्रियाएँ देता है। यह विरंजन चूर्ण से भी क्रिया करके डाइक्लोरो एथिल ऐमीन, $C_2H_5NCl_2$ बनाता है।

उपयोग—इसका उपयोग चमडी से बाल हटाने मे, औषधियां बनाने मे और संघननकारक पदार्थ तथा उत्प्रेरक के रूप मे कार्बनिक संश्लेषणों म किया जाता है।

ऐमीन्स के परीक्षण—(i) लवण के तनु HCl मे बने विलयन मे सोडियम नाइट्राइट का सान्द्र जलीय विलयन मिलाने से, प्राथमिक ऐमीन्स, ऐल्कोहॉल्स बनाते हैं और तेज बुदबुदाहट से नाइट्रोजन निकलती है।

(ii) कार्बिलऐमीन या आइसोसाइआनाइड परीक्षण—क्लोरोफॉर्म और कास्टिक क्षार के साथ गर्म करने पर सभी प्राथमिक ऐमीन्स आइसोसाइआनाइड्स बनने के कारण एक अप्रिय गंध देते हैं।

R-CN ≡

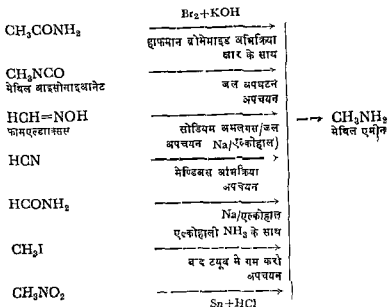
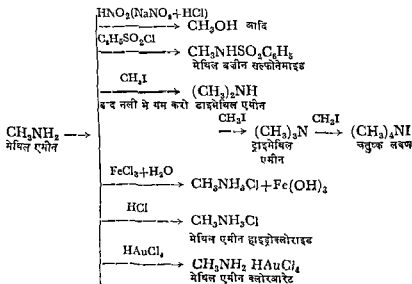
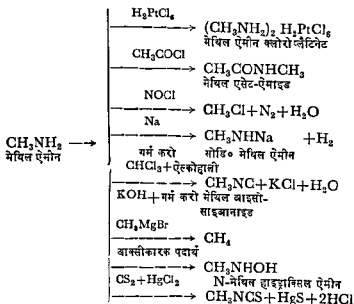
R N ≡ C

सारणी 18·1. प्राथमिक ऐमीन्स और अमोनिया के गुणों की तुलना

(निम्न अभिक्रियाओं मे $—CH_3$ और $—C_2H_5$ मूलकों को R से सूचित किया है)

गुण	प्राथमिक ऐमीन (मेथिल या एथिल ऐमीन)	अमोनिया
1. गध	अमोनिया जैसी गन्ध	अमोनिया जैसी गध
2. बेसिकता	तीव्र बेसिक है और जल से क्रिया करके हाइड्रॉक्साइड बनाते है । $RNH_2+H_2O \rightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H$	बेसिक है और जल से क्रिया करके हाइड्रॉक्साइड बनाती है । $NH_3+H_2O \rightarrow \overset{+}{N}H_4\overset{-}{O}H$
3. हाइड्रॉक्सिल सान्द्रण	ऐमीन हाइड्रॉक्साइड का पर्याप्त आयनन होकर भारी धातुओ के हाइड्रॉक्साइड का अवक्षेपण होता है । $3(R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{O}H)+FeCl_3 \rightarrow 3(RNH_3Cl)+Fe(OH)_3$	अमोनियम हाइड्रॉक्साइड का भारी धातुओ के हाइड्रॉक्साइड के अवक्षेपण योग्य आयनन होता है । $3NH_4OH+FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3+3NH_4Cl$
4. आयनन नियतांक	मेथिल ऐमीन 5×10^{-4} एथिल ऐमीन $5{\cdot}6\times10^{-4}$	2×5^{-5}
5. HCl (ऐसिड) की क्रिया	धूम देते है और लवण बनाते है । $RNH_2+HCl \rightarrow R\overset{+}{N}H_3\overset{-}{Cl}$	धूम देती है और लवण बनाती है । $NH_3+HCl \rightarrow NH_4Cl$
6. $HAuCl_4$ और H_2PtCl_6 की क्रिया	जल मे विलेय जटिल लवण बनाते है । $RNH_2+HAuCl_4 \rightarrow (RNH_3)AuCl_4$ $2(RNH_2)+H_2PtCl_6 \rightarrow (RNH_3)_2PtCl_6$	जटिल लवण बनाती है जो जल मे विलेय होते है । $NH_3+HAuCl_4 \rightarrow NH_4AuCl_4$ $2NH_3+H_2PtCl_6 \rightarrow (NH_4)_2PtCl_6$
7. CH_3COCl की क्रिया	ऐमाइड्स बनाते है । $RNH_2+ClCOCH_3 \rightarrow RNHCOCH_3+HCl$	ऐसेट-ऐमाइड बनाती है । $NH_3+ClCOCH_3 \rightarrow CH_3CONH_2+HCl$ (ऐसेट-ऐमाइड)
8. HNO_2 की क्रिया	ऐल्कोहॉल बनते है । $RNH_2+HNO_2 \rightarrow ROH+N_2+H_2O$	जल और नाइट्रोजन बनाती है । $NH_3+HNO_2 \rightarrow 2H_2O+N_2$
9. आइसोसाइआनाइड परीक्षण	ये परीक्षण देते हैं ।	अभिक्रिया नही होती है ।

पुनरावर्तन

मेथिल एमीन बनाने की विधियां—

अभिकारक	अभिकर्मक / अभिक्रिया	उत्पाद
CH_3CONH_2	Br_2+KOH हाफमान ब्रोमेमाइड अभिक्रिया क्षार के साथ	CH_3NH_2 मेथिल एमीन
CH_3NCO मेथिल आइसोसाइआनेट	जल अपघटन	
$HCH{=}NOH$ फार्मएल्डाक्सिम	अपचयन सोडियम अमलगम/जल	
HCN	अपचयन Na/एल्कोहाल) मेण्डियस अभिक्रिया	
$HCONH_2$	अपचयन Na/एल्कोहाल	
CH_3I	एल्कोहाली NH_3 के साथ बन्द ट्यूब में गर्म करो	
CH_3NO_2	अपचयन $Sn+HCl$	

मेथिल ऐमीन के गुण—

प्रश्न

1. शुद्ध मेथिल ऐमीन कैसे बनाई जाती है ? इसको एथिल ऐमीन मे कैसे बदला जाता है ? यह ऐमोटिक ऐनहाइड्राइड, क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड और मेथिल आयोडाइड से क्या क्रिया करती है ? (राज० पी०एम०टी०, 1973)

2 एक प्रायमिक ऐमोन विश्लेषण करने पर C=77·50% और H=7·55% देती है। उसी ऐमीन के 0 2325 ग्राम से एन०टी०पी० पर 27 8 मिली N_2 निकलती है। इस ऐमीन के 0·2228 ग्राम क्लोरोप्लैटिनेट को गर्म करने से 0 073 ग्राम प्लैटिनम मिला। दिये गये ऐमीन का आणविक सूत्र क्या था ? इसका सरचना सूत्र बताओ।

3. एथिल ऐमीन बनाने की व्यापारिक विधि का वर्णन करो। निम्न यौगिको से यह किस प्रकार अभिक्रिया करती है :—

(*i*) नाइट्रस अम्ल (*ii*) एथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड (*iii*) ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड (*iv*) क्लोरोप्लैटिनिक ऐसिड (*v*) बेन्जीन सल्फोनिल-क्लोराइड।

4. मेथिल ऐमीन बनाने की विधि का वर्णन करो। मेथिल ऐमीन और ऐनिलीन की समानताओ और असमानताओ को लिखो।

5 (अ) निम्न यौगिको को बेस सामर्थ्यता के आरोही क्रम मे व्यवस्थित करो :—

अमोनिया, मेथिल ऐमीन, डाइमेथिल ऐमीन और क्लोरेमीन ($ClNH_2$)

[उत्तर : $ClNH_2$, NH_3, CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$]

(ब) हॉफमॉन ब्रोमेमाइड अभिक्रिया की क्रियाविधि समझाइये।

6. (अ) हाइपोब्रोमाइट अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) ऐसेट-ऐमाइड व मेथिल ऐमीन के मध्य कैसे विभेद करोगे ?
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

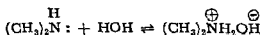
(स) कर्टियस अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखो।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

7 (अ) निम्न दिए हुए यौगिकों मे प्रत्येक के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए —

(i) एथिल ऐमीन

(ii) ऐसेटऐमाइड (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(ब) ट्राइमेथिल ऐमीन, जिसमे तीन +I प्रभाव वाले मेथिल ग्रुप होते हैं डाइमेथिल ऐमीन से, जिसमे दो +I प्रभाव वाले ग्रुप हैं, कम प्रबल बेस है। यह धारणा निम्न साम्य से स्पष्ट होती है :

$$(CH_3)_2\overset{H}{N}: + HOH \rightleftharpoons (CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2\overset{\ominus}{O}H$$

यदि बेस प्रबलता को हम प्रोटॉन ग्रहण करने के आधार पर मानने की अपेक्षा लूइस अम्ल (जैसे BF_3) के आधार पर मापें तो ट्राइमेथिल ऐमीन और भी कम प्रबल होता है। इसका क्या कारण है ?

8 (अ) कारण सहित बताइए कि निम्नलिखित युग्मों मे कौन यौगिक अधिक क्षारीय है :

(i) अमोनिया और मेथिल ऐमीन

(ii) एथिल ऐमीन और ऐसेटऐमाइड

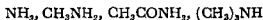
(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(iii) एथिल ऐमीन और डाइमेथिल ऐमीन

(iv) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन

(v) एथिल ऐमीन और मेथिल ऐमीन

(व) निम्नलिखित यौगिकों को क्षारक प्रावल्य के ह्रासमान क्रम में लिखिए :

NH_3, CH_3NH_2, CH_3CONH_2, $(CH_3)_2NH$

9. कारण देकर समझाइए :—

(i) एथिल ऐमीन क्षारीय है जबकि ऐसेटऐमाइड उदासीन है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977 ;
राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

(ii) तृतीयक ऐलिफैटिक ऐमीन द्वितीयक ऐलिफैटिक ऐमीन की अपेक्षा कम क्षारीय होती है जबकि द्वितीयक ऐलिफैटिक ऐमीन प्राथमिक ऐलिफैटिक ऐमीन की अपेक्षा अधिक क्षारीय होती है।

(iii) $R\ddot{N}H_2$ की बेसिक प्रकृति $\ddot{N}H_3$ की तुलना में अधिक होती है यदि, R एक ऐल्किल ग्रुप है तो, और यदि R ऐरिल ग्रुप है तो यह कम बेसिक होगा। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976, 1979)

10. (अ) हॉफमॉन ब्रोमेमाइड अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(ब) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

19

कार्बोनिक अम्ल का व्युत्पन्न—यूरिया (Urea)

Very Imp mass

यूरिया, कार्बेमाइड, NH_2CONH_2

यूरिया कार्बोनिक ऐसिड का एक डाइऐमाइड है।

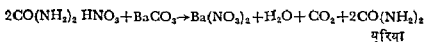
$$O=C\langle^{OH}_{OH} \qquad O=C\langle^{NH_2}_{NH_2}$$

कार्बोनिक ऐसिड   यूरिया

यूरिया को सर्वप्रथम व्होलर ने 1828 मे पोटैशियम साइआनेट और अमोनियम सल्फेट के मिश्रण को गर्म करके बनाया था। इसके पहले सन् 1773 मे मूत्र मे इसकी उपस्थिति पाई गई। इसी से इसका नाम यूरिया (Urine-मूत्र) पडा। यह मानव शरीर, कुछ पक्षियो तथा सरीसृपो (reptiles) के मूत्रों मे पाया जाता है। युवक मनुष्य प्रतिदिन लगभग 30 ग्राम यूरिया उत्सर्जन द्वारा निकालता है जो मूत्र का 2-4 प्रतिशत होता है।

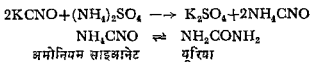
बनाना : (1) मूत्र से—यूरिया मूत्र से बनाया जा सकता है। इसके लिए मूत्र का वाष्पीकरण किया जाता है और जब यह अल्प मात्रा मे बचा रहता है तब इसमें नाइट्रिक ऐसिड मिलाया जाता है। इससे अल्पविलेय यूरिया नाइट्रेट, $CO(NH_2)_2.HNO_3$ अवक्षेपित हो जाता है। इसको नाइट्रिक अम्ल से पुनः क्रिस्टलन करके, जल मे निलम्बन कर, बेरियम कार्बोनेट से अभिक्रिया कराई जाती है। क्रियाफल का वाष्पीकरण कर अवक्षेप का ऐल्कोहॉल से निष्कर्षण करके यूरिया प्राप्त किया जाता है।

$$2CO(NH_2)_2 HNO_3+BaCO_3 \rightarrow Ba(NO_3)_2+H_2O+CO_2+2CO(NH_2)_2$$

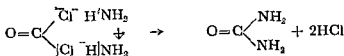
यूरिया

(2) व्होलर विधि से—पोटैशियम साइआनेट और अमोनियम सल्फेट के जलीय विलयन का जल-ऊष्मक पर वाष्पीकरण किया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त

अमोनियम साइआनेट अन्तअणुक पुनर्विन्यास (Intramolecular rearrangement) द्वारा यूरिया मे परिवर्तित हो जाता है।

$$2KCNO + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2NH_4CNO$$

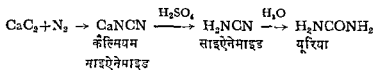
$$\underset{\text{अमोनियम साइआनेट}}{NH_4CNO} \rightleftharpoons \underset{\text{यूरिया}}{NH_2CONH_2}$$

यूरिया का निष्कर्षण एथिल एल्कोहॉल द्वारा किया जा सकता है, क्योकि इसमे केवल यूरिया ही विलेय है। यह उत्क्रमणीय अभिक्रिया है और साम्य अवस्था स्थापित होने पर लगभग 5% अपरिवर्तित अमोनियम साइआनेट बचा रहता है।

(3) **कार्बोनिल क्लोराइड से**—कार्बोनिल क्लोराइड अमानिया से क्रिया करके यूरिया बनाता है।

$$\underset{\text{कार्बोनिल क्लोराइड}}{O=C\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix}} + \underset{\text{अमोनिया}}{\begin{matrix} H\,NH_2 \\ H\,NH_2\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{यूरिया}}{O=C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}} + 2HCl$$

(4) **कार्बन डाइऑक्साइड से**—यूरिया के औद्योगिक उत्पादन के लिए द्रवित कार्बन डाइऑक्साइड और द्रवित अमोनिया को मिलने से बने अमोनियम कार्बामेट को 35 वायुमडल दाब पर 130°—150° सें० पर गर्म किया जाता है।

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{अमोनियम कार्बामेट}}{NH_2COONH_4} \longrightarrow \underset{\text{यूरिया}}{CO(NH_2)_2} + H_2O$$

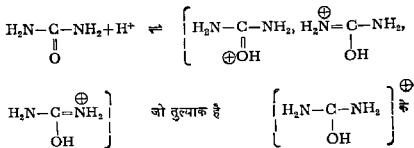
(5) **कैल्सियम साइऐनेमाइड से**—आशिक अम्लीय विलयन मे साइऐनेमाइड के जल-अपघटन से भी यूरिया बनाया जा सकता है। कैल्सियम कार्बाइड और नाइट्रोजन को वैद्युत-भट्टी मे गर्म करके साइऐनेमाइड बनाया जाता है।

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow \underset{\text{कैल्सियम साइऐनेमाइड}}{CaNCN} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{साइऐनेमाइड}}{H_2NCN} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{यूरिया}}{H_2NCONH_2}$$

गुण भौतिक—यह एक श्वेत ठोस क्रिस्टलीय पदार्थ है। इसका गलनाक 132° सें० है। जल और गर्म ऐल्कोहॉल मे यह अतिविलेय है परन्तु ईथर मे अविलेय है।

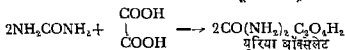
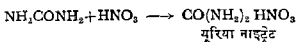
रासायनिक · (1) लवण बनाना—यूरिया एक दुर्बल क्षारक है और प्रबल अम्लों के साथ सयोग कर लवण बनाता है। यह साधारण ऐमाइड की अपेक्षा

अधिक प्रबल क्षारक है । इसका कारण धनायन का अनुनादी स्थायीकरण (resonance stabilisation) है जैसा नीचे दिखाया गया है—

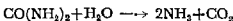
$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2+H^+ \rightleftharpoons \left[H_2N-\underset{\underset{\oplus OH}{\|}}{C}-NH_2,\ H_2\overset{\oplus}{N}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-NH_2,\ H_2N-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\overset{\oplus}{N}H_2 \right]$$

जो तुल्याक है $\left[H_2N-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-NH_2 \right]^{\oplus}$ के

इसकी आम्लिकता एक है और नाइट्रिक व ऑक्सेलिक अम्लो से क्रिया कर यूरिया नाइट्रेट व यूरिया ऑक्सेलेट बनाता है ।

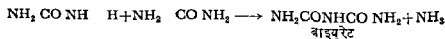
$$NH_2CONH_2+HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{यूरिया नाइट्रेट}}{CO(NH_2)_2\,HNO_3}$$

$$2NH_2CONH_2+\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{यूरिया ऑक्सेलेट}}{2CO(NH_2)_2\,C_2O_4H_2}$$

यूरिया नाइटेट व यूरिया ऑक्सेलेट जल मे अल्पविलेय है ।

(2) जल-अपघटन—अन्य ऐसिड-ऐमाइडो की तरह, तनु अम्लो, क्षारो व जल (100° से० से उच्च ताप पर) से यूरिया का भी जल-अपघटन होता है ।

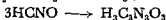
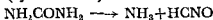
$$CO(NH_2)_2+H_2O \longrightarrow 2NH_3+CO_2$$

सोयावीन (Soyabean) मे पाये जाने वाले एन्ज़ाइम यूरिएस (Urease) द्वारा भी यह परिवतन होता है । यह यूरिया के आकलन (estimation) की उचित व सही विधि है, विशेष रूप से रुधिर मे यूरिया के आकलन के लिए ।

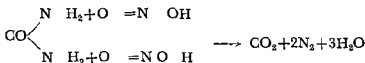
(3) ऊष्मा का प्रभाव—(*i*) जब यूरिया को अकेले गर्म किया जाता है तब यह 155° सें० पर विघटता है और अमोनिया निकलती है तथा बाइयूरेट (biuret) नामक यौगिक वनता है ।

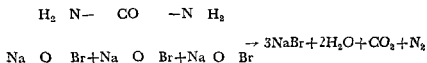
$$NH_2\,CO\,NH\quad H+NH_2\quad CO\,NH_2 \longrightarrow \underset{\text{बाइयूरेट}}{NH_2CONHCO\,NH_2}+NH_3$$

वाइयूरेट एक रगहीन क्रिस्टलीय पदार्थ है जिसका गलनाक 190° सें० होता है । इसका जलीय विलयन तनु कास्टिक सोडा विलयन और कॉपर सल्फेट विलयन की कुछ बूँदो के डालने पर गुलाबी रग देता है । यह **बाइयूरेट अभिक्रिया** (Biuret reaction) कहलाती है ।

(ii) 175° से० से उच्च ताप पर यूरिया को तेजी से गर्म करने से अमोनिया निकलती है और साइऐनिक एसिड बनता है जो कि शीघ्रता से बहुलकीकृत होकर साइआन्यूरिक ऐसिड (*cyanuric acid*) बनाता है।

$$NH_2CONH_2 \longrightarrow NH_3+HCNO$$

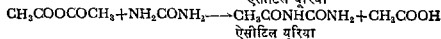
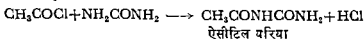
$$3HCNO \longrightarrow H_3C_3N_3O_3$$

(4) नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया—नाइट्रस अम्ल के साथ यूरिया क्रिया कर कार्बन डाइऑक्साइड, नाइट्रोजन और जल देता है।

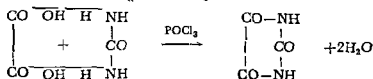
$$CO\begin{cases} N\ \ H_2+O\ \ =N\ \ OH \\ N\ \ H_2+O\ \ =N\ O\ \ H \end{cases} \longrightarrow CO_2+2N_2+3H_2O$$

(5) NaOBr के साथ अभिक्रिया—जब यूरिया क्षारीय सोडियम हाइपो-ब्रोमाइट के साथ अभिक्रिया करता है तो नाइट्रस अम्ल की भांति ही क्रिया होती है। नाइट्रोजन गैस मुक्त होती है यद्यपि मात्रात्मक मात्रा में नहीं।

$$\begin{matrix} H_2\ \ N- & CO & -N\ \ H_2 \\ Na\ \ O\ \ Br+Na & O\ \ Br+Na & O\ \ Br \end{matrix} \rightarrow 3NaBr+2H_2O+CO_2+N_2$$

इस विधि से यूरिया का आकलन किया जा सकता है।

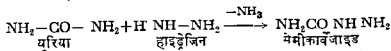
(6) ऐसिड क्लोराइड्स और ऐसिड ऐनहाइड्राइड्स के साथ अभिक्रिया—ऐसीटिल क्लोराइड और ऐसीटिक ऐन्हाइड्राइड के साथ यूरिया क्रिया कर ऐसीटिल यूरिया बनाता है।

$$CH_3COCl+NH_2CONH_2 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल यूरिया}}{CH_3CONHCONH_2}+HCl$$

$$CH_3COOCOCH_3+NH_2CONH_2 \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिल यूरिया}}{CH_3CONHCONH_2}+CH_3COOH$$

(7) डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया—फास्फोरस आक्सीक्लोराइड की उपस्थिति में यूरिया डाइकार्बोक्सिलिक अम्लों के साथ अभिक्रिया कर चक्रीय यौगिक, यूराइड्स (Ureides) बनाता है। उदाहरणार्थ यह ऑक्सेलिक अम्ल के साथ क्रिया कर आक्सेलिल यूरिया बनाता है।

$$\begin{matrix} CO\ \ OH & H\ \ NH \\ | & | \\ & CO \\ | & | \\ CO\ \ OH & H\ \ NH \end{matrix} \xrightarrow{POCl_3} \begin{matrix} CO-NH \\ |\quad\ \ | \\ \quad CO \\ |\quad\ \ | \\ CO-NH \end{matrix} +2H_2O$$

(8) हाइड्रेजिन से अभिक्रिया—यूरिया, हाइड्रेजिन से अभिक्रिया करके सेमीकार्बेजाइड (Semicarbazide) बनाता है।

$$NH_2-CO-NH_2+H\ NH-NH_2 \xrightarrow{-NH_3} NH_2CO\ NH\ NH_2$$

यूरिया हाइड्रेजिन सेमीकार्बेजाइड

उपयोग—(1) यूरिया विस्तृत मात्रा मे नाइट्रोजन युक्त रासायनिक उर्वरक (Fertilizer) के रूप मे प्रयुक्त होता है।

(2) यह फार्मऐल्डिहाइड के साथ यूरिया प्लास्टिक्स् बनाता है जोकि हल्की अटूटय वस्तुओं के बनाने में प्रयुक्त होता है।

(3) आजकल यह हाइड्रेजिन के निर्माण म काम आता है।

(4) यह अनेक औषधियो के बनाने म काम आता है जैसे, वैरोनल (Veronal), यूरिया स्टिबऐमीन (Stibamine) जो कि कालाजर (Kalazar) बुखार के लिए प्रयुक्त होती है।

परीक्षण—*(1) सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड या ऑक्सेलिक अम्ल* के सान्द्र विलयन के साथ यूरिया के जलीय विलयन की क्रिया कराने पर, यूरिया नाइट्रेट अथवा यूरिया ऑक्सेलेट के कारण श्वेत क्रिस्टलीय अवक्षेप आता है।

(2) केवल यूरिया को अथवा इसमे सोडा-लाइम मिलाकर गर्म करने से अमोनिया की गन्ध निकलती है और अवशेष बाइयूरेट परीक्षण देता है।

(3) अम्लीय सोडियम हाइपोब्रोमाइट से क्रिया करने पर यह नाइट्रोजन देता है।

(4) अम्लीय सोडियम नाइट्राइट विलयन के साथ गर्म करने पर यूरिया, कार्बन डाइ-ऑक्साइड और नाइट्रोजन निकालता है।

प्रश्न

1. यूरिया को बनाने की प्रयोगशाला एव औद्योगिक निर्माण विधि का वर्णन करो। इसके प्रमुख उपयोगो का उल्लेख करो। यूरिया का निम्न से क्या अभिक्रिया होती है —

(*i*) HNO_2 (*ii*) NaOH (*iii*) सोडियम हाइपोब्रोमाइट

(*iv*) हाइड्रेजिन (*v*) फॉर्मऐल्डिहाइड

2 क्या होता है जबकि (सतुलित समीकरण दो)

(*i*) केवल यूरिया को गर्म किया जाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971, राज० पी०एम०टी०, 1975)

(*ii*) यूरिया के सतृप्त विलयन की सान्द्र नाइट्रिक अम्ल से क्रिया होती है।

(*iii*) यूरिया को नाइट्रस अम्ल मे अभिकृत कराया जाता है।

(*iv*) यूरिया की ऐसीटिल क्लोराइड से अभिक्रिया कराई जाती है।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

(*v*) यूरिया का HCl द्वारा जल-अपघटन कराया जाता है।
(राज० पी०एम०टी०, 1974)

3 निम्नलिखित अभिक्रियाओं को पूर्ण कीजिए

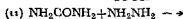
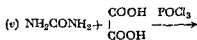
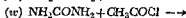
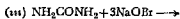
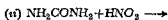
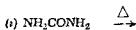
(*i*) $NH_2CONH_2 \xrightarrow{\Delta}$

(*ii*) $NH_2CONH_2+HNO_2 \longrightarrow$

(*iii*) $NH_2CONH_2+3NaOBr \longrightarrow$

(*iv*) $NH_2CONH_2+CH_3COCl \longrightarrow$

(*v*) $NH_2CONH_2+\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{POCl_3}$

(*vi*) $NH_2CONH_2+NH_2NH_2 \longrightarrow$

4 (अ) यूरिया के बनाने की विधियां और प्रमुख उपयोग बतलाइए।
(राज० पी०एम०टी०, 1972)

(ब) यूरिया के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी० 1974)

5 (अ) निम्नलिखित पदार्थों से आप यूरिया किस प्रकार प्राप्त करेंगे ?

(*i*) फॉस्जीन (*ii*) कैल्सियम कार्बाइड
(*iii*) कार्बन डाइऑक्साइड (*iv*) एथिल कार्बोनेट

(ब) कैसे सिद्ध करोगे कि यूरिया के अणु मे (*i*) नाइट्रोजन और (*ii*) एक $—CONH_2$ समूह उपस्थित है। उत्तर की पुष्टि मे रासायनिक अभिक्रियाएं तथा समीकरण दो।

6 (अ) यूरिया निम्न मे किस प्रकार क्रिया करता है —

(*i*) सोडियम हाइपोब्रोमाइट (*ii*) हाइड्रेजिन (*iii*) मैलोनिक एस्टर (*iv*) ऐसीटिल क्लोराइड (*v*) ताप ?
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

(ब) आप यूरिया और ऐसेटऐमाइड मे कैसे विभेद करोगे ?

20

ऐरोमैटिक यौगिक

(Aromatic Compouds)

बेन्ज़ीन, ऐरोमैटिक श्रेणी का प्रमुख यौगिक है। इसको सर्वप्रथम 1825 ई० मे फैराडे नामक वैज्ञानिक ने प्राप्त किया। जिस प्रकार मेथेन से प्राप्त यौगिको को ऐलिफैटिक यौगिक कहा जाता है, उसी प्रकार बेन्ज़ीन से प्राप्त अथवा बेन्ज़ीन से मिलते-जुलते यौगिको को ऐरोमैटिक यौगिक कहते है। चूकि इन यौगिको मे सुहावनी गन्ध होती है, अत इन्हे ऐरोमैटिक यौगिक कहते है (ग्रीक भाषा मे, ऐरोमा = सुहावनी गन्ध)। इन सब यौगिको के अणुओ मे छ कार्बन परमाणुओ की बन्द शृंखला पाई जाती है। इनके गुण ऐलिफैटिक यौगिको के गुणो से भिन्न होते हैं। ऐलिफैटिक यौगिको के समान, ऐरोमैटिक यौगिको मे भी हाइड्रोकार्बन्स, ऐल्कोहॉल्स, ऐल्डिहाइड्स कीटोन्स, ऐसिड्स आदि होते है। ऐरोमैटिक यौगिको के कुछ प्ररूपी वर्ग नीचे दिए गए हैं :—

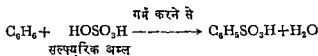
सारणी 20·1 कुछ प्रमुख प्ररूपी ऐरोमैटिक यौगिक और उनके सूत्र

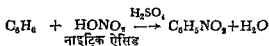
वर्ग	प्ररूपी सदस्य	सूत्र
1. हाइड्रोकार्बन्स	बेन्ज़ीन, टॉलूईन	$C_6H_6, C_6H_5CH_3$
2. हैलोजन यौगिक	क्लोरो बेन्ज़ीन	C_6H_5Cl
	ब्रोमो बेन्ज़ीन	C_6H_5Br
	क्लोरो टॉलूईन	$Cl\ C_6H_4\ CH_3$
	बेन्ज़िल क्लोराइड	$C_6H_5CH_2Cl$
3. नाइट्रो यौगिक	नाइट्रो-बेन्ज़ीन	$C_6H_5NO_2$
4 ऐमीनो यौगिक	ऐनिलीन	$C_6H_5NH_2$
5. हाइड्राक्सी यौगिक (फिनोलिक व ऐल्कोहॉलिक)	फिनोल	C_6H_5OH
	बेन्ज़िल ऐल्कोहॉल	$C_6H_5CH_2OH$
6. ऐल्डिहाइड्स व कीटोन्स	बैन्ज़ैल्डिहाइड	C_6H_5CHO
	ऐसीटोफीनोन	$CH_3COC_6H_5$
7. कार्बोक्सिलिक ऐसिड्स	बेन्जोइक ऐसिड	C_6H_5COOH
8 ऐसिड क्लोराइड	बेन्ज़ायल क्लोराइड	C_6H_5COCl
9. ऐमाइड	बेन्ज़ैमाइड	$C_6H_5CONH_2$

ऐरोमैटिक यौगिकों के विशेष गुण (Characteristics) —

(i) ऐरोमैटिक पदार्थों में उनके सगत ऐलिफैटिक यौगिकों से कार्बन की प्रतिशत मात्रा अधिक होती है। अत ऐरोमैटिक यौगिकों को निकल पत्नी (nickel foil) पर जलाने से, ये धुएँदार लौ देकर जलते है।

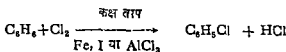
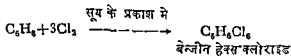
(ii) **सल्फोनीकरण** (Sulphonation)—सान्द्र H_2SO_4 के साथ ऐरोमैटिक यौगिक साधारणतया सल्फोनिक ऐसिड्स बनाते हैं। न्यूक्लियस (बेन्जीन वलय-Benzene ring) का हाइड्रोजन परमाणु, सल्फोनिक ऐसिड समूह, $-SO_3H$ द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है और प्रतिस्थापन की यह क्रिया *सल्फोनीकरण* कहलाती है। व्यावहारिक रूप मे यह क्रिया ऐलिफैटिक रसायन मे अज्ञात है।

$$C_6H_6 + \underset{\text{सल्फ्यूरिक अम्ल}}{HOSO_3H} \xrightarrow{\text{गर्म करने से}} C_6H_5SO_3H + H_2O$$

(iii) **नाइट्रीकरण** (Nitration)—ऐरोमैटिक यौगिको की सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण से क्रिया कराने पर नाइट्रो-यौगिक बनते हैं। न्यूक्लियस के हाइड्रोजन परमाणु को नाइट्रो समूह ($-NO_2$) द्वारा प्रतिस्थापन (Substitution) की इस विधि को **नाइट्रीकरण** कहते हैं।

$$C_6H_6 + \underset{\text{नाइट्रिक ऐसिड}}{HONO_2} \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

सल्फ्यूरिक ऐसिड एक निर्जलीकारक पदार्थ के रूप मे क्रिया करता है। कभी-कभी सल्फ्यूरिक ऐसिड के अतिरिक्त अन्य ऐसिड्स भी प्रयुक्त होते हैं, जैसे ग्लैशल ऐसीटिक ऐसिड।

(iv) **हैलोजेनीकरण** (Halogenation)—ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स से क्लोरीन व ब्रोमीन, योगात्मक और प्रतिस्थापन (Addition and substitution) दोनो प्रकार के क्रियाफल देती हैं। लेकिन प्रतिस्थापन यौगिक अधिक सामान्य हैं।

$$C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{\text{सूर्य के प्रकाश मे}} \underset{\text{बेन्जीन हेक्सा क्लोराइड}}{C_6H_6Cl_6}$$

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[\text{Fe, I या } AlCl_3]{\text{कक्ष ताप}} C_6H_5Cl + HCl$$

(v) **पार्श्व शृंखला वाले यौगिकों का ऑक्सीकरण**—बेन्जीन वलय से जब कोई ऐल्किल मूलक (अथवा उसका व्युत्पन्न) सलगित होता है, तो यह सलगित मूलक **पार्श्व शृंखला** (side chain) कहलाता है।

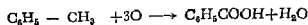
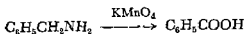
ऐरोमैटिक वलय से सलगित समस्त ऐल्किल पार्श्व शृखला का सुगमता से —COOH समूह मे ऑक्सीकरण हो सकता है लेकिन ऐलिफैटिक यौगिको का इस प्रकार से ऑक्सीकरण बहुत कठिन है ।

$$C_6H_5-CH_3+3O \longrightarrow C_6H_5COOH+H_2O$$

केन्द्रक पार्श्व शृखला (टॉलूईन) → बेन्जोइक ऐसिड

$$C_6H_5CH_2CH_3+6O \longrightarrow C_6H_5COOH+CO_2+2H_2O$$

एथिल बेन्जीन

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{KMnO_4} C_6H_5COOH$$

बेन्जिल ऐमीन — ऑक्सीकरण

नोट—उपरोक्त अभिक्रियाओ से स्पष्ट है कि पार्श्व शृखला की प्रकृति व लम्बाई के अनपेक्षित यह सदैव ही —COOH समूह मे ऑक्सीकृत हो जाती है ।

(ii) **हाइड्रॉक्सिल व्युत्पन्न**—जब हाइड्रॉक्सिल (—OH) समूह केन्द्रक मे सीधा ही सलगित होता है तब यह **फिनोलिक** कहलाता है तथा ऐसे ऐरोमैटिक यौगिक फिनोल कहलाते हैं। लेकिन जब यह पार्श्व शृखला मे उपस्थित होता है तब यह ऐल्कोहॉल की भाति क्रिया करता है। फिनोल्स के गुण अम्लीय होते है जबकि ऐल्कोहॉल्स के उदासीन। $FeCl_3$ के विलयन से फिनोल्स हल्का बैंगनी रग देते हैं जबकि ऐल्कोहॉल्स $FeCl_3$ से क्रिया कराने पर कोई भी रग नही देते है ।

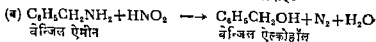
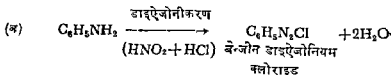
C_6H_5OH	$C_6H_5CH_2OH$
फिनोल	बेन्जिल ऐल्कोहॉल
(अम्लीय)	(उदासीन)

(iii) **ऐमीनो व्युत्पन्न** (Amino derivatives)—ऐमीनो समूह ($-NH_2$) या तो केन्द्रक के साथ सीधा ही बँधा होता है अथवा यह पार्श्व शृखला मे उपस्थित हो सकता है। जब $-NH_2$ समूह पार्श्व शृखला मे होता है तब इसकी HNO_2 से प्राथमिक ऐमीन्स के समान क्रिया होती है परन्तु जब यह केन्द्रक मे उपस्थित होता है तब इसका **डाइऐजोनीकरण** (Diazotisation) होता है और डाइऐजोनियम यौगिक बनते है ।

(अ) $$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[(HNO_2+HCl)]{\text{डाइऐजोनीकरण}} C_6H_5N_2Cl + 2H_2O$$

बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड

(ब) $$C_6H_5CH_2NH_2+HNO_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2OH+N_2+H_2O$$

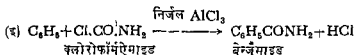
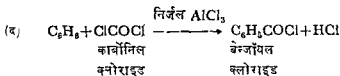
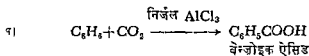
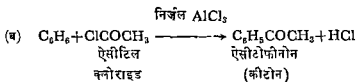
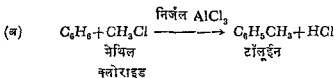
बेन्जिल ऐमीन → बेन्जिल ऐल्कोहॉल

(viii) **फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया** (Friedel-Craft's Reaction)—इस अभिक्रिया मे ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स, निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति मे अनेक ऐलिफैटिक व्युत्पन्नो और अन्य अभिकर्मको से क्रिया करके विविध प्रकार के ऐरोमैटिक यौगिक बनाते है। इनमे से कुछ नीचे दिए गए है :

(अ) $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$
मेथिल क्लोराइड — टॉलूईन

(ब) $C_6H_6 + ClCOCH_3 \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$
ऐसीटिल क्लोराइड — ऐसीटोफीनोन (कीटोन)

(स) $C_6H_6 + CO_2 \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5COOH$
बेन्ज़ोइक ऐसिड

(द) $C_6H_6 + ClCOCl \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5COCl + HCl$
कार्बोनिल क्लोराइड — बेन्ज़ॉयल क्लोराइड

(इ) $C_6H_6 + Cl.CO.NH_2 \xrightarrow{\text{निर्जल } AlCl_3} C_6H_5CONH_2 + HCl$
क्लोरोफॉर्मऐमाइड — बेन्जैमाइड

बेन्ज़ीन और इसके व्युत्पन्नो का निरूपण (Representation of benzene and its derivatives)—बेन्ज़ीन, C_6H_6 समस्त ऐरोमैटिक यौगिको का जन्मदाता माना जाता है क्योकि इस हाइड्रोकार्बन से ये सब प्राप्त किए जा सकते है। बेन्ज़ीन को निम्न संरचना सूत्र (कैकुले—Kekule) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है .

CH
HC   CH
HC   CH
CH
(I)

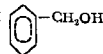
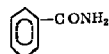
इसमे छः कार्बन परमाणुओ की बन्द शृंखला या वलय होती है जो एक ही तल मे होते है और प्रत्येक कार्बन परमाणु से एक हाइड्रोजन का परमाणु बंधा

रहता है। वलय मे उपस्थित एकल और युग्म बंधो का एक एकान्तर क्रम होता है।

आजकल बेन्ज़ीन को एक षट्भुज (hexagon), जिसमे एक वृत्त (circle) होता है, के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है (षट्क सरचना—Sextet structure)।

(II)

इस प्रकार के प्रदर्शन मे बेन्ज़ीन मे उपस्थित समस्त छः कार्बन-कार्बन बन्धो की तुल्यता को दृढता मिलती है।

ऐरोमैटिक यौगिको का नामकरण (Nomenclature)—यदि बेन्ज़ीन के अणु मे से एक हाइड्रोजन परमाणु हटा दिया जाए तो बचे हुए समूह (C_6H_5) को फेनिल समूह कहते है और हाइड्रोजन परमाणु के स्थान मे यदि X आ जाए तो C_6H_5X को मोनो-प्रतिस्थापित बेन्ज़ीन कहते हैं। बेन्ज़ीन के कुछ प्रमुख मोनो-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न व उनके सूत्र नीचे दिए गए हैं —

बेन्ज़ीन व्युत्पन्नो की समावयवता—चूंकि बेंज़ीन एक सममित (symmetrical) वलय है अर्थात् इसमे हाइड्रोजन के छहो परमाणु समान स्थिति मे हैं, अत C_6H_5X केवल एक ही रूप मे स्थित होगा। इसलिए बेन्ज़ीन के मोनोप्रतिस्थापित व्युत्पन्न **कोई समावयवता नहीं दर्शाते।**

द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्नों की समावयवता—जब बेन्ज़ीन के दो हाइड्रोजन परमाणुओ को दो समान या असमान परमाणुओ या समूहो द्वारा प्रतिस्थापित किया

जाता है ता द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न प्राप्त होते है। बन्जीन के द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्नो **के तीन समावयवी** रूप होते हैं जो एक-दूसरे के स्थान-समावयवी (position isomers) कहलाते है। ये निम्न प्रकार हे :

(i) आर्थो (o-)—जब दो प्रतिस्थापी दो निकटवर्ती (adjacent) कार्बन परमाणुओ से सलग्नित होते है तो ऐसे व्युत्पन्नो को **आॅर्थो द्वि-प्रतिस्थापित व्युत्पन्न** कहते है। उदाहरणार्थ

o-डाइक्लोरा बेन्ज़ीन o-डाइमेथिल बेन्ज़ीन (o-ज़ाइलीन) o-हाइड्रावसी टॉलूईन (o-क्रीसॉल)

(ii) मेटा (m-)—जब दो प्रतिस्थापी ऐसे दो कार्बन परमाणुओ से बँधे हो जो एक-दूसरे मे एक कार्बन परमाणु द्वारा पृथक (alternate) होते है तो ऐसे व्युत्पन्नो को **मेटा द्विप्रतिस्थापित** (m-disubstituted) व्युत्पन्न कहते है।

m डाइनाइट्रोबेन्ज़ीन m-डाइमेथिल बेन्ज़ीन (m-ज़ाइलीन) m-नाइट्रोफिनोल

(iii) पैरा (p-)—जब दो प्रतिस्थापी ऐसे दो कार्बन परमाणुओ से बँधे हो जो एक-दूसरे से दो कार्बन परमाणुओ द्वारा पृथक होते हैं अर्थात् विकर्णत अभिमुख कार्बन परमाणुओ पर सलग्नित होते हैं तो इस प्रकार प्राप्त व्युत्पन्न को **पैरा द्वि-प्रतिस्थापित** (p-disubstituted) व्युत्पन्न कहते हैं। उदाहरणार्थ,

p-डाइक्लोरो बेन्ज़ीन p-डाइमेथिल बेन्ज़ीन (p-ज़ाइलीन) p-नाइट्रो फिनोल

त्रि प्रतिस्थापित व्युत्पन्नो की समावयवता—वेन्जीन वलय के कार्बन परमाणुओ से जब तीन प्रतिस्थापी बँधे होते हैं तब समावयवियो की सख्या इस पर निर्भर करती है, कि प्रतिस्थापी समान हैं अथवा भिन्न। यदि प्रतिस्थापी समान हैं तब केवल निम्न **तीन अवस्थाएँ** ही सभव हैं

यदि तीन मे से दो प्रतिस्थापी समान हो तब छः **समावयवी** संभव हैं। उदाहरणार्थ

जब तीनों ही प्रतिस्थापी भिन्न होत हैं, तब **दस समावयवी** सम्भव हैं।

वेन्जीन वलय मे प्रतिस्थापन—प्रतिस्थापन से प्राप्त क्रियाफलो के आधार पर बेन्जीन वलय से बाँधने योग्य समूहो को दो वर्गों मे बाँटा जाता है अर्थात्, (*i*) वे समूह जो दूसरे प्रतिस्थापी का मुख्यत: मेटा स्थान पर भेजत हैं, और (*ii*) व समूह जो प्रतिस्थापी को मुख्यत आर्थो स्थान पर अथवा पैरा स्थान पर या दोनो स्थानो पर भजते हैं। पहले वालों को मेटा अभिविन्यासी (orienting) समह तथा बाद वाले को आर्थो, पैरा अभिविन्यासी समूह कहत है।

बेन्जीन वलय के प्रतिस्थापन के निर्धारण के लिए दो प्रमुख सरल नियम हैं :

(*i*) क्रम ब्राउन और गिबसन का नियम (The Crum Brown and Gibson's Rule)—इसके अनुसार यदि पहले से अभिक्रिया समूह (जैसे—CHO, —COOH, —NO_2, —SO_2OH) हाइड्रोजन से एक यौगिक बनाता है जो कि सीधे ऑक्सीकरण द्वारा शीघ्रता से अपने सगत हाइड्रॉक्सी यौगिक में परिवर्तित हो जाए, तब दूसरा प्रतिस्थापी मेटा स्थान पर प्रवेश करेगा अन्यथा यह आर्थो व पैरा स्थानो को ग्रहण करेगा। मान लो कि एक समूह A केन्द्र मे पहले से ही उपस्थित है, इसका हाइड्राइड (HA) सीधे ही हाइड्रॉक्सी यौगिक (HAO) मे ऑक्सीकृत हो जाता है, तब समूह A मेटा लक्ष्यीय है। यदि HA सीधे ही HAO मे ऑक्सीकृत नही होता है, तब समूह A आर्थो और मेटा लक्ष्यीय है। नाइट्रो बेन्जीन का उदाहरण लो। यहाँ A नाइट्रो समूह है, तब HA है HNO_2, अब HNO_2 सीधे ही HNO_3 (HAO) मे ऑक्सीकृत किया जा सकता है। इसलिए नाइट्रो समूह मेटा लक्ष्यीय है। फिनोल मे OH समूह A है, तब HA H_2O होगा। H_2O सीधे ही H_2O_2 मे ऑक्सीकृत नही किया जा सकता है। अत OH समूह आर्थो और पैरा लक्ष्यीय है। इस नियम मे अपवाद (exceptions) हैं क्योंकि सीधे ऑक्सीकरण के तात्पर्य का निर्णय लेने मे कठिनाई उत्पन्न होती है।

कुछ साधारण प्रतिस्थपियो के द्वारा इस निर्णय का प्रदर्शन नीचे किया गया है :

A	(X) Br, Cl या I	OH	NH_2	CH_3	NO_2	SO_2OH	COOH	CHO
HA	HX	H_2O	NH_3	CH_4	HNO_2	H_2SO_3	HCOOH	HCHO
HAO	HXO	H_2O_2	NH_3O	CH_4O	HNO_3	H_2SO_4	H_2CO_3	HCOOH
प्रभाव	*o*-और *p*-	*o*-और *p*-	*o* और *p*-	*o*-और *po*-	*m*-	*m*-	*m*-	*m*-

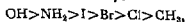
(*ii*) हैमिक इलिंगवर्थ का नियम (Hammick Illingworth's rule)—इन वैज्ञानिको ने 1930 ई० मे बतलाया कि एक यौगिक, C_6H_5XY मे जब X,Y की अपेक्षा उच्चतर आवर्ती वर्ग (periodic group) मे है अथवा यदि उसी वर्ग मे है तथा इसका परमाणु भार कम है, तब समूह XY मेटा लक्ष्यीय होगा। अन्य सभी

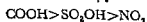
स्थितियों में या जब प्रतिस्थापी को केवल एक ही परमाणु से प्रदर्शित करते हैं (जैसे C_6H_5X में), तब आर्थो, पैरा प्रतिस्थापन होता है। यह निम्न सरल उदाहरणों से प्रदर्शित किया जाता है —

यौगिक	X और इसका आवर्त तालिका में वर्ग	Y और इसका आवर्त तालिका में वर्ग	लक्ष्यीय प्रभाव
$C_6H_5NO_2$	N वर्ग V	O वर्ग VI	मेटा
$C_6H_5NH_2$	N वर्ग V	H वर्ग I	आर्थो पैरा
C_6H_5Br	Br वर्ग VII	—	आर्थो पैरा
C_6H_5OH	O वर्ग VI	H वर्ग I	आर्थो पैरा
C_6H_5CN	C वर्ग IV	N वर्ग V	मेटा
$C_6H_5SO_3H$	S (परमाणु भार 32) वर्ग VI	O (परमाणु भार 16) वर्ग VI	मेटा

समूहों की लक्ष्यीय शक्ति निम्न क्रम में है :—

o-, *p*-लक्ष्यीय प्रतिस्थापियों के लिए :

$OH > NH_2 > I > Br > Cl > CH_3$,

m-लक्ष्यीय प्रतिस्थापियों के लिए :

$COOH > SO_2OH > NO_2$

और सामान्य प्रतिस्थापियों के लिए :

o-, *p*- > *m*-

प्रश्न

1. ऐरोमैटिक यौगिकों के विशेष गुणों पर संक्षेप में एक टिप्पणी लिखो।

2 निम्न पर संक्षेप टिप्पणी लिखो :—

(अ) सल्फोनीकरण (ब) नाइट्रीकरण (स) हैलोजेनीकरण
(द) फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया।

3. क्रम ब्राउन के नियम और हैमिक इलिंगवर्थ के नियम पर टिप्पणी लिखो।

4 निम्न यौगिकों के कितने समावयवी सम्भव है —

(i) मोनोप्रतिस्थापी बेन्ज़ीन,
(ii) डाइप्रतिस्थापी बेन्ज़ीन,
(iii) ट्राइप्रतिस्थापी बेन्ज़ीन।

5. क्रम ब्राउन के नियम का उल्लेख करो। इस नियम की सहायता से केन्द्रक मे पहल से उपस्थित निम्न समूहो पर अभिविन्यास प्रभाव बताओ —

(i) Cl (ii) CHO (iii) COOH (iv) NH_2 (v) SO_3H (vi) CH_3 (vii) CH_2Cl (viii) NO_2 (ix) CN (x) OH.

21

कोयला और कोलतार का आसवन

(Distillation of Coal and Coal Tar)

कोयले का भजक आसवन (Destructive Distillation) बिटुमेनी (Bituminous) कोयले (जिसमे लगभग 32-40% वाष्पशील पदार्थ होते हैं) का वायु की अनुपस्थिति मे 1000° सें० से ऊँचे ताप पर भजक आसवन करने से निम्न मुख्य क्रियाफल प्राप्त होते है

(*i*) कोल गैस (कोयले के भार की लगभग 17%)

(*ii*) अमानिकल लिकर (कोयले के भार का लगभग 9%)

(*iii*) कोलतार (कोयले के भार का लगभग 4-5%)

(*iv*) कोक (*लगभग 70%*)

आसवन से प्राप्त गर्म कोल गैस को जल मे डूबे हुए व ठण्डे किए हुए अनेक पाइपो (pipes) मे से प्रवाहित किया जाता है। ठण्डा होने पर जैसे ही ताप गिरता है, टार व गैस लिकर एकत्रित हो जाते हैं। इनको बडी टकियों मे ले जाया जाता है, जहा इनकी पृथक् दो तह बन जाती हैं। ऊपर वाली तह मे गैसीय लिकर और अमोनिकल लिकर (इसमे अमोनियम कार्बोनेट, अमोनियम सल्फाइड, अमोनियम हाइड्रॉसल्फाइड आदि होते हैं) होते हैं। इससे अमोनियम लवणो का आसानी से औद्योगिक निर्माण किया जा सकता है। टकी के नीचे वाली तह मे काला, गाढा, दुर्गंधयुक्त तैलीय द्रव्य होता है। इसका आपेक्षिक घनत्व 1·1 से 1·2 है और इसे कोलतार कहते हैं। इससे अनेक महत्वपूर्ण उद्योगो म काम आने वाले पदार्थ प्राप्त किये जाते हैं, जैसे रजक पदार्थ (dyes), औषधियां (drugs), इत्र (perfumes), विस्फोटक (explosives), फोटो की सामग्री (photo goods) आदि। एक टन कोयले से लगभग 15 गैलन कोलतार प्राप्त होता है।

कोलतार के आसवन से उपयोगी क्रियाफल प्राप्त होत हैं। सभी उन्नतिशील देशो मे यह एक बडा उद्योग है। कलकत्ता के गैस कारखानो व जमशेदपुर की काक

भट्टियो मे बहुत अधिक मात्रा मे कोलतार बनता है। लेकिन इससे रजक पदार्थों, औषधियो, विस्फोटक पदार्थों आदि के बनाने मे विशेष ध्यान नही दिया गया है। भारत मे अभी औद्योगिकीकरण का विकास हो रहा है। अत अपने देश मे कोलतार उद्योग का भविष्य बहुत उज्ज्वल है।

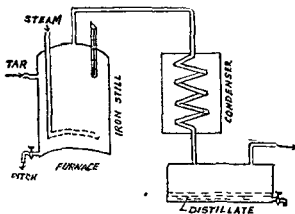
कोलतार का प्रभाजी आसवन (Fractional Distillation)—कोयले के भजक आसवन द्वारा कोल् गैस के औद्योगिक अथवा कोक क व्यापारिक निर्माण मे कोलतार एक उपजात न रूप म प्राप्त होता है। कोलतार के प्रभाजी आसवन से अनेको वाष्पशील क्रियाफल प्राप्त होते हैं। यह अत्यन्त जटिल मिश्रण है जिसमे उदासीन, बेसिक तथा अम्लीय सभी प्रकार के पदार्थ होते है।

(i) उदासीन पदार्थों मे ऐरोमैटिक श्रेणी के हाइड्रोकार्बन्स होते है।

(ii) बेसिक पदार्थों मे पिरिडीन (pyridine), क्विनोलीन (quinoline) और उनके समजात होते हैं।

(iii) अम्लीय पदार्थों मे फिनोल्स आदि होते है।

कोलतार के विभिन्न भागो को (अ) प्रभाजी आसवन (ब) रासायनिक अभिक्रियाओं द्वारा पृथक किया जाता है।

कोलतार को एक लोहे के भभके (Iron still) या रिटॉर्ट मे गर्म किया जाता है। इस प्रकार से निकले वाष्प को जल मे डुबोई हुई लम्बी लोहे अथवा लैंड की कुण्डलियो मे सघनित कर लिया जाता है और आसुत द्रव भिन्न-भिन्न अशो मे एकत्रित कर लेते है। तापमापी से अथवा आसुत के गुणो से, यह निश्चय किया

चित्र 21·1. कोलतार का आसवन

जाता है कि कब और किस ताप पर ग्राही (receiver) को बदला जाना चाहिए। आसवन सयत्र की पूर्ण व्यवस्था चित्र 21 1 मे दिखलाई गई है।

कोलतार के प्रभाजी आसवन में प्राप्त प्रमुख भाग, उनकी मात्राएँ एवं मौलिक अंशों का विवरण नीचे दिया गया है।

भाग	आसवन का ताप	अनुमानत प्राप्ति%	लगभग आपेक्षिक घनत्व	मौलिक अंश
(i) हल्का तेल	170° सें० तक	8	0 92	बेन्ज़ीन, टॉलूईन, जाइलिन आदि।
(ii) मध्यम तेल	170°-230° सें०	8-10	1 01	फिनोल व नैफ्थेलीन
(iii) भारी तेल	230°-270° स०	8-10	1 04	क्रिसोल्स
(iv) ऐन्थ्रासीन तेल या हरा तेल	270° 400° सें०	16 20	1·10	ऐन्थ्रासीन, फिनन्थ्रीन
(v) कोलतार पिच	रिटॉर्ट में अवशेष बचा रहता है।	50 60	—	कार्बन

उपरोक्त भागों के सब मौलिक अंशों का पूर्णरूपेण पृथक्करण किया जाता है।

(i) हल्के तेल से बेन्ज़ीन व उसके समजातों का नियोजन (Isolation)—हल्के तेल में साधारणतया बेन्ज़ीन, टॉलूईन, जाइलिन के साथ-साथ पिरिडीन व फिनोल आदि की कुछ बेसिक और अम्लीय अशुद्धियाँ होती हैं। बेसिक अशुद्धियाँ हटाने के लिए, इसकी सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड से अभिक्रिया कराई जाती है और उसके पश्चात् NaOH विलयन से अच्छी प्रकार धोया जाता है जिससे फिनोल व सल्फ्यूरिक अम्ल का आधिक्य हट जाता है। इसके बाद उदासीन करने के लिए जल से धोया जाता है और लम्बे प्रभाजक स्तम्भ (fractionating column) लगे भाप तापित (steam heated) लोहे के भभके में, इसका पुन आसवन किया जाता है। ताप के अनुसार आसुत निम्न तीन भागों में एकत्रित कर लिया जाता है।

नाम	ताप	मौलिक अंश
(i) 90's बेन्ज़ोल	100° सें० से कम	84% बेन्ज़ीन 13% टॉलूईन 3% जाइलिन
(ii) 50 s बेन्ज़ोल	100°-140° सें०	46% बेन्ज़ीन और शेष टॉलूइन व जाइलिन
(iii) विलायक नैफ्था	140°-170° सें०	जाइलिन

90's का तात्पर्य है कि इसके 100 मिली आयतन का 100° सें० से कम ताप पर आसवन करने में 90 मिली आसुत प्राप्त होता है। 90's बेन्ज़ौल का पुन.

प्रभाजी आसवन किया जाता है। 80°—82° सें० ताप के बीच प्राप्त होने वाली बेन्जीन पर्याप्त शुद्ध होती है। इसमे अल्प मात्रा मे टॉलूईन व थायोफिन (thiophene) भी होते हैं। आसुत को हिमकारी मिश्रण (freezing mixture) म ठण्डा किया जाता है। 5 4° सें० पर बेन्जीन ठोस बनकर अन्य दूषित अशुद्धियो से पृथक् हो जाती है।

पदार्थ	क्वथनांक
बेन्जीन	80° सें०
टॉलूईन	110° से०
जाइलिन	140° सें०

(ii) **मध्यम तेल**—मध्यम तेल में मुख्यत नेफ्थैलीन और फिनोल्स होते है। फिनोल को विलेय करने के लिए मध्यम तेल मे सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन मिलाया जाता है जिससे कच्चा फिनोल (crude phenol) पृथक् हो जाता है। कच्चे फिनोल का प्रभाजन (fractionation) करने से शुद्ध फिनोल के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं।

क्षारीय द्रव को पृथक करके तल का सान्द्रण किया जाता है ताकि उसका कुछ भाग क्रिस्टलीकृत होकर नैफ्थैलीन देता है। बचे हुए द्रव (liquor) का पुन: आसवन किया जाता है। पहले आसवन द्वारा अक्रिस्टलनीय योग्य तेल को अलग कर लिया जाता है और इसके पश्चात आसुत जम कर शुद्ध फिनोल के चमकीले व नुकीले क्रिस्टल देता है।

(iii) **भारी तेल**—इसको शुद्ध नही किया जाता है और यह इसी प्रकार उपयोग मे लिया जाता है। यह मुख्यत लकडी के फफूंदी (fungi) व दीमक (termites) से परिरक्षण (preservation) मे उपयुक्त होता है।

(iv) **ऐन्थ्रासीन तेल या हरा तेल**—इसको पड़ा रहने दिया जाने से एक भूरे रंग का क्रिस्टलीय पदार्थ निक्षेपित (deposit) हो जाता है जिसमे ऐन्थ्रासीन, फिनैन्थ्रीन आदि होते है। इसका छानकर, विलायक नैफ्था मे धो लिया जाता है। इस प्रकार लगभग 50% एन्थ्रासीन पृथक् हो जाता है जिसको ऊर्ध्वपातन या भापीय आसवन द्वारा शुद्ध किया जाता है। कुछ रजक पदार्थों के बनाने मे भी ऐन्थ्रासीन उपयोग म आता है।

(v) **पिच**—रिटॉर्ट मे बचे काले अवशेष को पिच कहते है। यह सडकें बनाने, पेन्टस (paints) बनाने और जलसह (water proofing) करने म उपयोगी है।

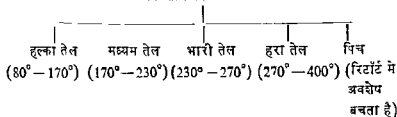
प्रथम विश्व युद्ध तक जर्मनी तारकोल उद्योग मे सर्वप्रथम था तथा उसका एकाधिकार था। उसके बाद संयुक्त राज्य अमेरिका मे कोल तार बनाने की

शीघ्रता से वृद्धि हुई और एक प्रमुख उद्योग बना। आजकल संसार मे कोलतार बनाने वाले देशो मे भारत का नवा स्थान है।

कोलतार उद्योग के मुख्य उपजात रजक पदार्थ, औषधिया और विस्फोटक पदार्थ हैं। कोयले का बाहुल्य होने के कारण हमारे देश मे भी कोलतार उद्योग के विस्तार की काफी सम्भावना है।

पुनरावर्त्तन

कोलतार का आसवन

हल्का तेल	मध्यम तेल	भारी तेल	हरा तेल	पिच
(80° – 170°)	(170° – 230°)	(230° – 270°)	(270° – 400°)	(रिटॉर्ट मे अवशेष बचता है)

बेन्जीन व अन्य हाइड्रोकार्बन्स बनाने के लिए केवल हल्का तेल महत्वपूर्ण है। बेसो की अशुद्धिया हटाने के लिए सान्द्र H_2SO_4 से और अम्लीय अशुद्धियो को हटाने के लिए जलीय NaOH विलयन मे धोया जाता है। जल मे धोकर इसका प्रभाजी स्तम्भ मे प्रभाजन किया जाता है। इस प्रकार अपेक्षाकृत शुद्ध बेन्जीन (क्वथनाक 80°), टॉलूईन (क्वथनाक 110°) तथा जाइलिन (क्वथनाक 140°) प्राप्त होता है और सामान्य उपभोगो के लिए प्रयुक्त होते है।

प्रश्न

1 कोलतार के प्रभाजी आसवन पर एक पूर्ण टिप्पणी लिखिए।
(उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

2 कोयले के आसवन का वर्णन करो। कोलतार से बेन्जीन व टॉलूईन कैसे प्राप्त किये जाते है ?

3. कोलतार आसवन के मध्यम तेल अश से फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है ?

4. कोलतार का प्रभाजी आसवन करने पर प्राप्त होने वाले मुख्य अश और मुख्य पदार्थ क्या है ? इस आसवन मे प्राप्त बेन्जीन, नैफ्थेलीन और कार्बोलिक अम्ल को शुद्ध अवस्था मे कैसे प्राप्त करोगे ?

बेन्जीन से किस प्रकार नाइट्रोबेन्जीन, टालुईन, ऐनिलीन और फिनोल को प्राप्त किया जा सकता है ? अपने उत्तर मे उचित रासायनिक समीकरणों को भी लिखिये। (राज० पी०एम०टी०, 1972)

22

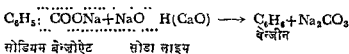
बेन्ज़ीन

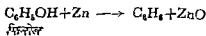
(Benzene)

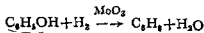
सर्वप्रथम फैराडे नामक वैज्ञानिक ने 1825 ई० मे बेन्ज़ीन बनाई। उन्होने इसका, प्राकृतिक साधनों मे प्राप्त सपीडित (compressed) दीपक गैस (illuminating gas) के सिलिन्डरो से वियोजन (isolation) किया। 1845 ई० मे हाँफमान नामक वैज्ञानिक ने बेन्ज़ीन को कोलतार मे पाया। आज भी बेन्ज़ीन व उसके व्युत्पन्नों को प्राप्त करने का मुख्य स्रोत कोलतार है।

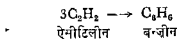
बनाना—बेन्ज़ीन निम्नलिखित विधियों मे से किसी भी एक विधि द्वारा बनाई जा सकती है :

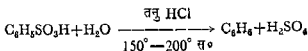
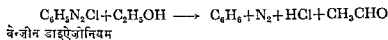
(*i*) **प्रयोगशाला विधि**—बेन्ज़ीन को प्रयोगशाला मे बनाने के लिए, बेन्ज़ोइक ऐसिड मे क्षार अथवा सोडा लाइम मिलाकर, शुष्क आसवन किया जाता है (तुलना करो, सोडियम ऐसीटेट और सोडियम प्रोपियोनेट से क्रमानुसार मेथेन और एथेन बनना)।

$$\underset{\text{सोडियम बेन्ज़ोएट}}{C_6H_5COONa} + \underset{\text{सोडा लाइम}}{NaOH(CaO)} \longrightarrow \underset{\text{बेन्ज़ीन}}{C_6H_6} + Na_2CO_3$$

(*ii*) **फिनोल से**—फिनोल का जिंक की धूल के साथ आसवन करने से भी बेन्ज़ीन बनती है।

$$\underset{\text{फिनोल}}{C_6H_5OH} + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

फिशर ने 1932 ई० मे फिनोल से बेन्ज़ीन बनाने की एक और विधि बतलाई। फिनोल की, वायुमडल दाब और मोलिब्डेनम ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति मे हाइड्रोजन से क्रिया कराने पर बेन्ज़ीन बनती है।

$$C_6H_5OH + H_2 \xrightarrow{MoO_3} C_6H_6 + H_2O$$

(*iii*) **ऐसीटिलीन से**—ऐसीटिलीन का मंद लाल तप्त नली में से प्रवाहित करने पर, यह बन्जीन में परिवर्तित हो जाती है।

$$3C_2H_2 \longrightarrow C_6H_6$$
ऐसीटिलीन बन्जीन

(*iv*) **बन्जीन सल्फोनिक ऐसिड के जल-अपघटन से**—जब बन्ज़ीन सल्फोनिक ऐसिड, $C_6H_5SO_3H$ का तनु हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड के साथ 150°—200° सें० पर गर्म किया जाता है, तब सल्फोनिक समूह (SO_3H) का हाइड्रोजन द्वारा प्रतिस्थापन हो जाता है।

$$C_6H_5SO_3H+H_2O \xrightarrow[150^\circ-200^\circ \text{ से०}]{\text{तनु HCl}} C_6H_6+H_2SO_4$$

(*v*) **बेन्जीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड से**—जब बेन्जीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड को एथिल ऐल्कोहॉल के साथ उबाला जाता है, तो यह अपघटित होकर बेन्ज़ीन देता है।

$$C_6H_5N_2Cl+C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_6+N_2+HCl+CH_3CHO$$
बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम
क्लोराइड

(*vi*) **कोलतार से**—कोलतार के आसवन से प्राप्त हल्के तेल से बेन्ज़ीन औद्योगिक मात्रा में बनाई जाता है। कोलतार से प्राप्त बन्ज़ीन (क्व० 80° सें०) में कुछ मात्रा में थायोफिन (C_4H_4S क्व० 84° सें०) भी होता है तथा इनके क्वथनांक भी बहुत निकट होते है। अतः आसवन द्वारा इनको पृथक् नहीं किया जा सकता। इनके पृथक्करण के लिए ठण्डा व सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड मिलाकर हिलाया जाता है। बेन्ज़ीन की अपेक्षा थायोफिन का सल्फोनीकरण शीघ्रता से हो जाता है। इस प्रकार सल्फोनीकृत थायोफिन ऐसिड में विलेय हो जाता है, जिसे पृथक् कर लिया जाता है।

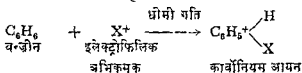
गुण भौतिक—बेन्ज़ीन एक रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक 80° सें० है। इसमें एक विशेष प्रकार की गंध होती है। यह धुएँदार लौ देकर जलती है जो कि ऐरोमैटिक यौगिकों की विशेषता है तथा ऐलिफैटिक यौगिकों में नहीं होती है। यह विशेषता ऐरोमैटिक यौगिकों में कार्बन की अधिक मात्रा के कारण होती है। बेंज़ीन जल में अविलेय है लेकिन ईथर व ऐल्कोहॉल में सब अनुपातों में विलेय है।

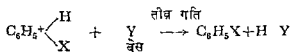
रासायनिक—

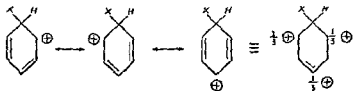
इलेक्ट्रोफिलिक ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन—ऐरोमैटिक यौगिक प्ररूपी प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ दर्शाते है। इन अभिक्रियाओं में बेन्ज़ीन वलय इलेक्ट्रॉन के स्रोत (अर्थात् बेस) का कार्य करती है। जिन यौगिकों से ऐरोमैटिक यौगिक अभिक्रिया करते हैं,

प्राय इलेक्ट्रॉन न्यून अर्थात इलेक्ट्रॉन स्नेही या इलेक्ट्रोफिलिक (अर्थात अम्ल) होते हैं। प्रत्येक ऐरोमैटिक यौगिक जिनमे बन्जीन वलय होती है, ये अभिक्रियाएँ देते हैं। सामान्य क्रियाविधि दो पदो मे होती है —

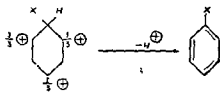
(*i*) बेन्जीन वलय पर पहले इलेक्ट्रोफिलिक अभिकमक का आक्रमण होता है और कार्बोनियम आयन बनता है

$$\underset{\text{बन्जीन}}{C_6H_6} + \underset{\text{इलेक्ट्रोफिलिक अभिकमक}}{X^+} \xrightarrow{\text{धीमी गति}} \underset{\text{कार्बोनियम आयन}}{C_6H_5^+\langle^{H}_{X}}$$

(*ii*) दूसरे पद मे कार्बोनियम आयन की किसी भी बेस से क्रिया होती है और वह उसमे से प्रोटान निकाल लेता है।

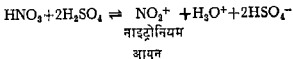
$$C_6H_5^+\langle^{H}_{X} + \underset{\text{बेस}}{Y} \xrightarrow{\text{तीव्र गति}} C_6H_5X + H\ Y$$

प्रथम पद—ऐसा विचार किया जाता है कि बन्जीन के प्रोटॉन का किसी इलेक्ट्रोफिल X^+ द्वारा प्रतिस्थापन एक आयनिक माध्यमिक (ionic intermediate) के माध्यम से होता है जो क्रिया मे उपस्थित बेस Y^- को अपना प्रोटान दे देता है।

इन आयनिक माध्यमिको की सरचना ऐरोमैटिक नही होती है। वलय पर उपस्थित धनावेश का नाभिक के पाँच कार्बन परमाणुओ पर अस्थानीकरण (delocalisation) हो जाता है और छठा कार्बन परमाणु sp^3 सकर बध बनाकर सतृप्त हो जाता है। नीचे सरचनाए दी गई है जो समान रूप से योगदान देती है।

(अस्थानीकृत धनावेश युक्त माध्यमिक आयनिक सरचनाए)

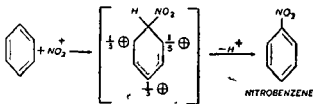
द्वितीय पद—इन माध्यमिक सरचनाओ से प्रोटान के निकल जाने पर ऐरोमैटिक वलय का पुन निर्माण होता है और एक प्रतिस्थापी यौगिक बनता है।

$$\xrightarrow{-H^\oplus}$$

अब हम यहा पर ऐरोमैटिक यौगिको की कुछ प्रमुख प्रतिस्थापन अभि-क्रियाओं की क्रियाविधियो का वर्णन करेंगे।

1. नाइट्रोकरण की क्रियाविधि—यह विधि नाइट्रोनियम आयन (NO_2^+) इलेक्ट्रोफिल के आक्रमण के कारण होती है। नाइट्रोनियम आयन सान्द्र सल्फ्यूरिक और सान्द्र नाइट्रिक अम्लो के मिलाने से बनता है।

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{नाइट्रोनियम आयन}}{NO_2^+} + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

उपरोक्त अभिक्रिया मे प्राप्त नाइट्रोनियम आयन ऐरोमैटिक वलय पर आक्रमण करता है और धनायन माध्यमिक जाति द्वारा नाइट्रो यौगिक बनाता है।

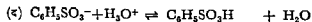
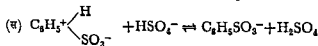
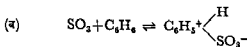
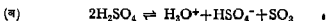
$$C_6H_6 + \overset{+}{NO_2} \longrightarrow \left[\frac{1}{3}\oplus \; C_6H_6(NO_2) \; \frac{1}{3}\oplus \; \frac{1}{3}\oplus \right] \xrightarrow{-H^+} C_6H_5NO_2$$

NITROBENZENE

2. सल्फोनीकरण की क्रियाविधि—इस विधि में वास्तविक रूप से सल्फोनीकरण SO_2 अणु द्वारा होता है। SO_3 अणु मे, उदासीन होते हुए भी, एक शक्तिशाली इलेक्ट्रोफिलिक सल्फर परमाणु होता है।

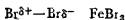
(अ) $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$

(ब) $SO_3 + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^+\langle^{H}_{SO_3^-}$

(स) $C_6H_5^+\langle^{H}_{SO_3^-} + HSO_4^- \rightleftharpoons C_6H_5SO_3^- + H_2SO_4$

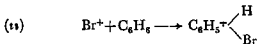
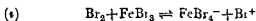
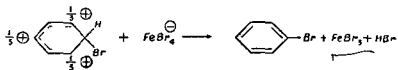
(द) $C_6H_5SO_3^- + H_3O^+ \rightleftharpoons \underset{\text{बेन्जीन सल्फोनिक अम्ल}}{C_6H_5SO_3H} + H_2O$

3. हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि—हैलोजेनीकरण की क्रियाविधि कुछ जटिल होती है, कारण कि हैलोजेन ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बनों से क्रिया कर जटिल यौगिक बनाते है। फिर भी यहा हम इसकी क्रियाविधि भी उसी प्रकार से समझाएगे जैसा कि ऊपर की अभिक्रियाओ मे समझाया है। हैलोजेनीकरण मे सामान्यत. धात्विक हैलाइड उत्प्रेरक का कार्य करते है। इन उत्प्रेरको (जैसे $FeBr_3$ $FeCl_3$, $AlCl_3$ या

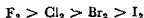
$ZnCl_2$ आदि) में इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की क्षमता होती है। य हैलोजेन-हैलोजेन बन्ध का निम्न प्रकार ध्रुवण कर देते हैं —

$$Br^{\delta+}-Br^{\delta-} \quad FeBr_3$$

हम यहा ब्रोमीनीकरण की क्रियाविधि का उद्धरण करेंगे। क्रिया निम्न पदो मे होती है :

(i) $$Br_2 + FeBr_3 \rightleftharpoons FeBr_4^- + Br^+$$

(ii) $$Br^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^+\left\langle\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right.$$

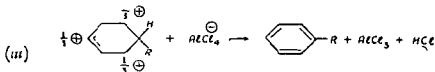
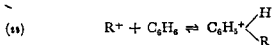
(iii) $$\frac{1}{3}\oplus \text{(cyclohexadienyl cation with } \tfrac{1}{3}\oplus, \tfrac{1}{3}\oplus, H, Br) + Fe\overset{\ominus}{Br_4} \longrightarrow C_6H_5{-}Br + FeBr_3 + HBr$$

हैलोजेनो की अभिक्रिया क्षमता मे निम्न क्रम होता है :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

फ्लोरीनीकरण, फ्लोरीन के अत्यधिक क्रियाशील होने के कारण, अप्रत्यक्ष रूप से किया जाता है। आयोडीन अधिकांश स्थितियो मे अक्रियाशील होती है।

4. ऐल्किलीकरण की क्रियाविधि : फ्रीडेल-कापट्स अभिक्रिया—अभिक्रिया निम्न पदो मे होती है :—

(i) $$RCl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^+ + AlCl_4^-$$

(ii) $$R^+ + C_6H_6 \rightleftharpoons C_6H_5^+\left\langle\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\right.$$

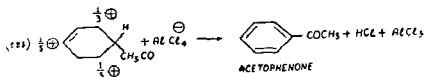
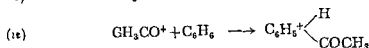
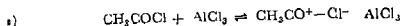
(iii) $$\frac{1}{3}\oplus \text{(cyclohexadienyl cation with } \tfrac{1}{3}\oplus, \tfrac{1}{3}\oplus, H, R) + Al\overset{\ominus}{Cl_4} \longrightarrow C_6H_5{-}R + AlCl_3 + HCl$$

5. ऐसिलीकरण (Acylation) की क्रियाविधि—ऐसिल हैलाइड, $RCOCl$ या ऐनहाइड्राइड, $\begin{matrix}RCO\\RCO\end{matrix}\Big\rangle O$ प्राय. ऐसीटिलीकरण अभिकर्मक के रूप में

प्रयुक्त होते हैं। $AlCl_3$ उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :

(i) $$CH_3COCl + AlCl_3 \rightleftharpoons CH_3CO^+-Cl^- \ AlCl_3$$

(ii) $$CH_3CO^+ + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5^+\langle^{H}_{COCH_3}$$

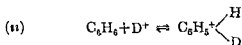
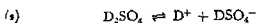
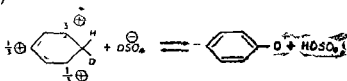
(iii) $$\tfrac{1}{3}\oplus \text{(arenium ion, H, }CH_3CO) + AlCl_4^{\ominus} \longrightarrow C_6H_5-COCH_3 + HCl + AlCl_3$$

ACETOPHENONE

6. **ड्यूटरीकरण (Deuteration) की क्रियाविधि**—यदि ड्यूटरो सल्फ्यूरिक अम्ल से क्रिया कराइ जाए तो अनेक ऐरोमैटिक यौगिकों के वलीय हाइड्रोजन परमाणुओं का ड्यूटीरियम द्वारा प्रतिस्थापन किया जा सकता है। क्रियाविधि अन्य इलेक्ट्रोफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं की क्रियाविधियों के समान ही होती है।

(i) $$D_2SO_4 \rightleftharpoons D^+ + DSO_4^-$$

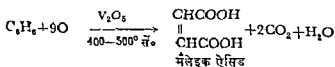
(ii) $$C_6H_6 + D^+ \rightleftharpoons C_6H_5^+\langle^{H}_{D}$$

(iii)

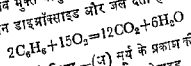
$$\tfrac{1}{3}\oplus \text{(arenium ion, H, D)} + DSO_4^{\ominus} \rightleftharpoons C_6H_5-D + HDSO_4$$

सल्फोनीकरण की अपेक्षा ड्यूटरीकरण काफी साधारण परिस्थितियों में ही हो जाता है।

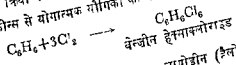
प्रमुख अभिक्रियाओं की क्रियाविधि देने के पश्चात् अब हम यहां पर बेन्जीन के रासायनिक गुणों का वर्णन करेंगे।

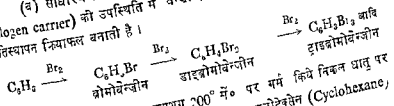
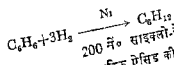
(1) **ऑक्सीकरण**—(अ) क्रोमिक ऐसिड व क्षारीय $KMnO_4$ से बेन्जीन का सरलता से ऑक्सीकरण नहीं होता है। यद्यपि, गर्म V_2O_5 उत्प्रेरक की उपस्थिति में बेन्जीन ऑक्सीकृत होकर मैलेइक ऐसिड (Maleic Acid) देती है।

$$C_6H_6 + 9O \xrightarrow[400-500^\circ \text{ सें॰}]{V_2O_5} \underset{\text{मैलेइक ऐसिड}}{\begin{matrix} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{matrix}} + 2CO_2 + H_2O$$

बेन्जीन

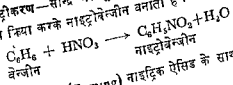
(ब) इसको जब मुक्त वायु के आधिक्य में जलाया जाता है, तब यह ऑक्सीकृत होकर कार्बन डाइऑक्साइड और जल देती है।

$$2C_6H_6+15O_2=12CO_2+6H_2O$$

(2) **हैलोजेन्स से अभिक्रिया**—(अ) सूर्य के प्रकाश की उपस्थिति में क्लोरीन व ब्रोमीन, बेन्जीन से क्रिया करके बेन्जीन हेक्साक्लोराइड या हेक्साब्रोमाइड बनाते हैं (तुलना करो, ऐल्कीन्स से योगात्मक यौगिकों का बनाना)।

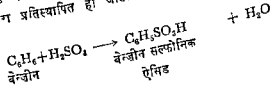
$$C_6H_6+3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6$$
बेन्जीन हेक्साक्लोराइड

(ब) साधारण ताप पर लोहा, $AlCl_3$ या आयोडीन (हैलोजेन वाहक—halogen carrier) की उपस्थिति में बेन्जीन, क्लोरीन व ब्रोमीन से क्रिया करके प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाती है।

$$C_6H_6 \xrightarrow{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Br_2} C_6H_4Br_2 \xrightarrow{Br_2} C_6H_3Br_3 \text{ आदि}$$
ब्रोमोबेन्जीन, डाइब्रोमोबेन्जीन, ट्राइब्रोमोबेन्जीन

(3) **हाइड्रोजनीकरण**—लगभग 200° सें० पर गर्म किये निकल धातु पर बेन्जीन व हाइड्रोजन के वाष्प प्रवाहित करने से साइक्लोहेक्सेन (Cyclohexane) प्राप्त होती है।

$$C_6H_6+3H_2 \xrightarrow[200\text{ सें०}]{Ni} C_6H_{12}$$
साइक्लो-हेक्सेन

(4) **नाइट्रीकरण**—सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड की उपस्थिति में बेन्जीन सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड से क्रिया करके नाइट्रोबेन्जीन बनाती है।

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2+H_2O$$
बेन्जीन, नाइट्रोबेन्जीन

उच्च ताप पर सधूम (Fuming) नाइट्रिक ऐसिड के साथ मेटा डाइनाइट्रो-बेन्जीन, $C_6H_4(NO_2)_2$ बनती है।

(5) **सल्फोनीकरण**—सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ गर्म करने से बेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड बनता है। इसमें एक हाइड्रोजन परमाणु, सल्फोनिक समूह ($-SO_3H$) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है और इस क्रिया को सल्फोनीकरण कहते हैं।

$$C_6H_6+H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$
बेन्जीन, बेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड

सघन सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ क्रिया कराने पर बेन्ज़ीन, बेन्ज़ीन डाइ-सल्फोनिक ऐसिड, $C_6H_4(SO_3H)_2$ बनाती है जो कि मेटा व्युत्पन्न है।

(6) **फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया**—निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति मे बेन्ज़ीन अनेक कार्बनिक व अकार्बनिक पदार्थों से क्रिया करके बडी सख्या मे व्युत्पन्न बनाती है।

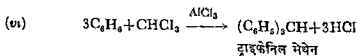
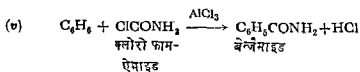
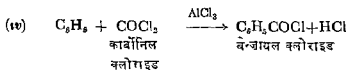
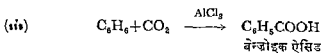
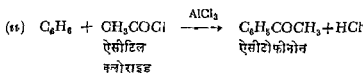
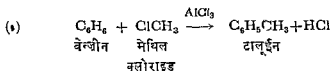
(i) $$C_6H_6 + ClCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$$
बेन्ज़ीन, मेथिल क्लोराइड → टालूईन

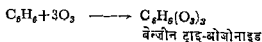
(ii) $$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$$
ऐसीटिल क्लोराइड → ऐसीटोफीनोन

(iii) $$C_6H_6 + CO_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COOH$$
बेन्ज़ोइक ऐसिड

(iv) $$C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCl + HCl$$
कार्बोनिल क्लोराइड → बेन्ज़ायल क्लोराइड

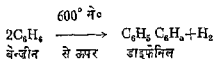
(v) $$C_6H_6 + ClCONH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CONH_2 + HCl$$
क्लोरो फाम-ऐमाइड → बेन्ज़ैमाइड

(vi) $$3C_6H_6 + CHCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3CH + 3HCl$$
ट्राइफेनिल मेथेन

(7) **ओज़ोन से अभिक्रिया**—बेन्ज़ीन, ओज़ोन से क्रिया करके बेन्ज़ीन ट्राइ-ओज़ोनाइड बनाती है। यह एक योगात्मक यौगिक है।

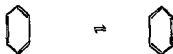
$$C_6H_6 + 3O_3 \longrightarrow C_6H_6(O_3)_3$$
बेन्ज़ीन ट्राइ-ओज़ोनाइड

यह अभिक्रिया बेन्ज़ीन मे तीन युग्म-बन्धो की उपस्थिति प्रदर्शित करती है।

(8) ताप-अपघटन (Pyrolysis)—600° से० पर गर्म की गई लोहे की नली मे से जब बेन्ज़ीन के वाष्प प्रवाहित किये जाते है तब बेन्ज़ीन का ताप-अपघटन हो जाता है और मुख्यतया डाइफेनिल प्राप्त होता है।

$$2C_6H_6 \xrightarrow{600^\circ \text{ से०}} C_6H_5\,C_6H_5 + H_2$$

बेन्ज़ीन   से ऊपर   डाइफेनिल

बेन्ज़ीन की सरचना—कैकुले के अनुसार बेन्ज़ीन के अणु मे एक सम षट्कोणीय (regular hexagonal) वलय होती है, जिसके छ किनारो पर छ कार्बन परमाणु वितरित होते हैं। प्रत्येक कार्बन परमाणु से एक एक हाइड्रोजन परमाणु जुडा होता है जैसा नीचे दिखाया गया है। इस व्यवस्था मे एकान्तर (alternate) एकल और युग्म बन्ध लगाकर कार्बन की चतु सयोजकता की पूर्ति की जाती है।

CH
HC CH
HC CH
CH

कैकुले ने बाद मे यह भी समझाया कि बेन्ज़ीन केन्द्रक मे एकान्तर एकल और युग्म-बन्ध की दोनो स्थितिया एक-दूसरे मे परिवर्तित होती रहती हैं जैसा निम्न दर्शित है।

इसी से बेन्ज़ीन का अणु अनुनाद (resonance) प्रदर्शित करता है, जिससे इसमे अदभुत् स्थिरता पाई जाती है। अनुनादी सरचना के कारण ही बेन्ज़ीन के छहो कार्बन परमाणु एक-दूसरे के तुल्य होते हैं एवं सभी C—C बन्ध लम्बाइया समान अर्थात् 1·39 Å हैं। बेन्ज़ीन के अणु के निरूपण की आधुनिकतम धारणा निम्न है —

बेन्ज़ीन के उपयोग—(1) यह वसा, रेजिन, गधक, आयोडीन आदि के लिए विलायक के रूप मे प्रयुक्त होती है।

(ii) यह निर्जल धुलाई में काम आती है।

(iii) यह नाइट्रोबेन्जीन रजक, औषधियां आदि के निर्माण में काम आती है।

(iv) यह मोटर ईंधन (motor fuel बेन्जौल) के लिए भी काम आती है।

फेनिल और ऐरिल मूलक (Phenyl and Aryl radicals)—एक-संयोजक मूलक (C_6H_5—), फेनिल मूलक कहलाता है।

सामान्यतया एक-संयोजक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन मूलकों को ऐरिल मूलक कहते हैं।

प्रश्न

1 बेन्जीन का बनाना गुण तथा उपयोग लिखो। इसका संरचना सूत्र बताओ।

2 *बेन्जीन का मूल स्रोत क्या है और उससे यह कैसे प्राप्त की जाती है?* ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन्स से यह कैसे भिन्न है?

3 बेन्जीन से निम्न यौगिक कैसे प्राप्त करोगे —

(अ) टालूईन (ब) नाइट्रोबेन्जीन, (स) बेन्जैल्डिहाइड? प्रयोगात्मक विवरण दो।

4 (अ) निम्न पर संक्षेप में टिप्पणी लिखो

(i) पार्श्व शृखला, (ii) फ्रीडेल-क्राफ्टस की अभिक्रिया (iii) वुर्ट्स-फिटिग की अभिक्रिया।

(ब) निम्न परिवर्तन कैसे होंगे —

(अ) फिनोल से बेन्जीन, (ब) टॉलूईन से बेन्जीन?

5. (अ) बेन्जीन के बनाने की एक विधि व तीन प्रमुख रासायनिक गुणों का वर्णन कीजिए। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(ब) क्या होता है जबकि .—

(i) बेन्जोइक ऐसिड को सोडा लाइम के साथ गर्म करते है,

(ii) फिनोल को जिंक की धूल के साथ गर्म करते है,

(iii) बेन्जीन की ओजोन से क्रिया होती है?

6. कोलतार से बेन्जीन कैसे प्राप्त की जाती है? नाइट्रोबेन्जीन, ऐनिलीन, फिनोल, बेन्जैल्डिहाइड, बेन्जोइक ऐसिड किस प्रकार बेन्जीन से सम्बन्धित है?

7\. (अ) निम्नलिखित अभिक्रियाओं में उत्पाद A, B व C ज्ञात कीजिए :—

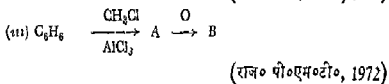
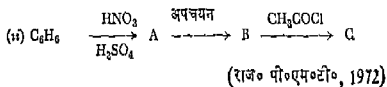
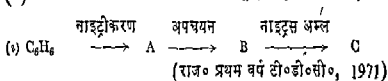
(i) $C_6H_6 \xrightarrow{\text{नाइट्रीकरण}} A \xrightarrow{\text{अपचयन}} B \xrightarrow{\text{नाइट्रस अम्ल}} C$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

(ii) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow{\text{अपचयन}} B \xrightarrow{CH_3COCl} C$

(राज० पी०एम०टी०, 1972)

(iii) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} A \xrightarrow{O} B$

(राज० पी०एम०टी०, 1972)

(ब) एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन A (वाष्प घनत्व=39) $AlCl_3$ की उपस्थिति में CH_3Cl से क्रिया कर एक दूसरा हाइड्रोकार्बन B (वाष्प घनत्व=46) देता है। B के ऑक्सीकरण से C प्राप्त होता है जो सोडा लाइम के साथ गर्म करने पर वापिस A देता है। बताओ A, B और C क्या है?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

8\. (अ) बेन्जीन की तीन प्रमुख इलेक्ट्रानस्नेही प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं को बताइए। बेन्जीन को बेन्जोइक अम्ल में किस प्रकार रूपान्तरित करोगे?

(ब) बेन्जीन से फिनोल आप कैसे प्राप्त करेंगे?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) फिनोल से बेन्जीन आप कैसे प्राप्त करेंगे?

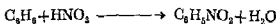
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

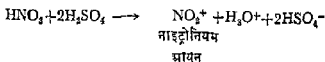
ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक—नाइट्रोबेन्जीन

(Aromatic Nitro Compounds—Nitrobenzene)

अधिकाश ऐरोमैटिक नाइट्रो यौगिक सीधे नाइट्रीकरण द्वारा बनाये जाते हैं। इस क्रिया मे बेन्जीन केन्द्रक से एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणु नाइट्रो समूहो द्वारा प्रतिस्थापित होते हैं।

नाइट्रीकरण—ऐरोमैटिक यौगिको मे यह विशेषता है कि नाइट्रीकरण होने पर ये नाइट्रो-यौगिको मे परिवर्तित हो जाते हैं। नाइट्रीकरण के लिए एक नाइट्रीकारक *पदार्थ की आवश्यकता होती है। सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और सान्द्र* सल्फ्यूरिक ऐसिड का मिश्रण सबसे प्रमुख नाइट्रीकारक पदार्थ है। सल्फ्यूरिक ऐसिड के अतिरिक्त अन्य ऐसिड भी कभी-कभी प्रयुक्त होते है, जैसे ग्लैशल ऐसीटिक ऐसिड।

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

नाइट्रीकरण की क्रियाविधि—नाइट्रिक ऐसिड व सल्फ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण मे नाइट्रिक ऐसिड से प्राप्त किसी पदार्थ द्वारा नाइट्रीकरण होता है; नाइट्रिक ऐसिड स्वय नाइट्रीकरण नही करता है। इनगोल्ड (Ingold—1946) के अनुमार सक्रिय नाइट्रीकरण पदार्थ नाइट्रोनियम आयन (NO_2^+) है, जो कि निम्न प्रकार बनता है

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{नाइट्रोनियम आयन}}{NO_2^+} + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

नाइट्रीकरण सदैव नाइट्रोनियम आयन के माध्यम से होता है।

नाइट्रीकरण नियत्रण उपादान (Factors governing nitration)—ऐरोमैटिक यौगिक के केन्द्रक म एक से अधिक नाइट्रो समूह भी प्रवेश कर सकता है।

प्रवेश करने वाले नाइट्रो समूहों की संख्या निम्न तीन बातो पर निर्भर करती है :—

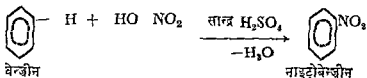
(i) उपयुक्त नाइट्रीकारक अभिकर्मक,

(ii) नाइट्रीकरण का ताप; तथा

(iii) जिस यौगिक का नाइट्रीकरण करना है, उसकी प्रकृति।

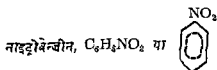
(i) **उपयुक्त नाइट्रीकारक अभिकर्मक**—केवल एक नाइट्रो समूह के प्रवेश के लिए, साधारणतया सान्द्र नाइट्रिक व सल्फ्यूनिक ऐसिडो का मिश्रण प्रयुक्त होता है।

$$C_6H_5-H + HO\ NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} C_6H_5NO_2$$

बेन्ज़ीन नाइट्रोबेन्ज़ीन

अन्य उपयुक्त प्रबल नाइट्रीकारक पदार्थ हैं-सधूम नाइट्रिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड, सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड और ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड तथा निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड उत्प्रेरक की उपस्थिति मे नाइट्रोजन डाइऑक्साइड।

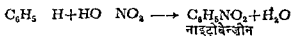
(ii) **नाइट्रीकरण का ताप**—60° सें० से कम ताप पर केवल एक नाइट्रो समूह प्रवेश करता है *60°—100° सें० के मध्य दो नाइट्रो समूह प्रवेश करते हैं* और 100° सें० से ऊपर ताप पर तीन नाइट्रो समूह प्रवेश कर सकते हैं।

(iii) **नाइट्रीकृत होने वाले पदार्थों की प्रकृति**—केन्द्रक मे आर्थो व पैरा लक्ष्यीय समूहो (जैसे—CH_3, —OH या NH_2) की उपस्थिति नाइट्रीकरण मे सहायक है जबकि मेटा लक्ष्यीय समूहो (जैसे, $-NH_3$, —COOH, —CN) से नाइट्रीकरण मन्द होता है।

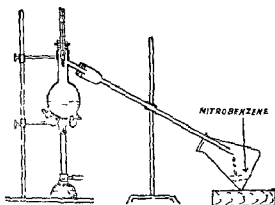
नाइट्रोबेन्ज़ीन, $C_6H_5NO_2$ *या* $C_6H_5-NO_2$

यह इस श्रेणी का प्ररूपी सदस्य है। इसको मिर्बेन तैल (Oil of Mirbane) भी कहते है।

बनाने की प्रयोगशाला विधि—*प्रयोगशाला मे नाइट्रोबेन्ज़ीन बनाने के लिए* बेन्ज़ीन पर सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड व सान्द्र सल्फ्यूरिक ऐसिड के मिश्रण से क्रिया कराई जाती है।

$$C_6H_5\ H + HO\ NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$$

नाइट्रोबेन्ज़ीन

बेन्ज़ीन नाइट्रिक ऐसिड

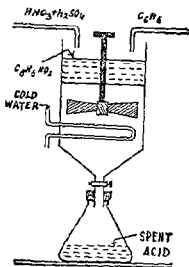
50 मिली सान्द्र HNO_3 को धीरे-धीरे 60 मिली सान्द्र H_2SO_4 में हिलाया जाता है। अम्लों का मिश्रण नाइट्रीकारक मिश्रण कहलाता है। इसको हिम-कुण्डक (ice-bath) में रखकर काफी ठण्डा किया जाता है।

एक 500 मिली वाले फ्लास्क में 45 मिली बेन्ज़ीन डालकर धीरे-धीरे नाइट्रीकारक मिश्रण को 1 मिली के अंशों में मिलाया जाता है और प्रत्येक अंश मिलाकर अच्छी प्रकार हिलाया जाता है। ताप को 50° सें० से ऊपर नहीं होने देना चाहिए अन्यथा मेटा-नाइट्रोबेन्ज़ीन बन जायेगी। फ्लास्क के समस्त अंशों को आधे घण्टे तक 70° से० पर पश्चवाही संघनित्र (Reflux condenser) लगाकर जल-ऊष्मक पर गर्म किया जाता है। ठण्डा होने के पश्चात् द्रव को जल (लगभग 500 मिली) में उँडेल दिया जाता है। तेल के समान भारी अविलेय नाइट्रोबेन्ज़ीन फ्लास्क के पेंदे में बैठ जाती है। एक पृथक्कारी कीप की सहायता से इसका पृथक

चित्र 23.1. नाइट्रोबेन्ज़ीन का आसवन

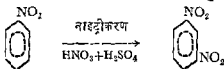
कर लिया जाता है। इस प्रकार से प्राप्त नाइट्रोबेन्ज़ीन में अल्प मात्रा में अम्लों की अशुद्धियाँ मिली होती हैं। इनको हटाने के लिए बार-बार सोडियम कार्बोनेट के विलयन से धोया जाता है। अन्त में इसे पुनः जल से धोया जाता है और संगलित (fused) $CaCl_2$ से निर्जलीकृत किया जाता है। इसके पश्चात् नाइट्रोबेन्ज़ीन को शुद्ध करने के लिए वायु-संघनित्र प्रयुक्त करते हुए आसवन किया जाता है (देखो चित्र 23·1)। 208°—211° से० के मध्य प्राप्त नाइट्रोबेन्ज़ीन व्यावहारिक रूप से शुद्ध होती है।

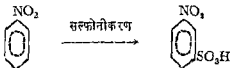
औद्योगिक विधि—यह प्रयोगशाला विधि के समान ही है, अन्तर केवल इतना ही है कि नाइट्रीकरण ढलवा लोहे से बने विलोडक-युक्त बड़े कड़ाहों (Pans) में

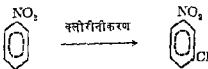
किया जाता है। इसमे ठण्डे जल के नल (Pipes) लगे होते हैं, जिनमे ठण्डे जल के परिसंचारण (circulation) द्वारा नाइट्रोबेन्जीन को ठण्डा किया जाता है। यह व्यवस्था चित्र 23·2 मे दिखलाई गई है।

ठण्डे जल के परिसंचरण के लिए लगाये नलो मे से भाप प्रवाहित करके अन्त मे ताप को 75° सें० तक बढ़ा दिया जाता है। उपरोक्त प्रयोगशाला विधि मे वर्णित विधियों द्वारा नाइट्रोबेन्जीन को पृथक् करके शुद्धिकरण किया जाता है।

चित्र 23 2. नाइट्रोबेन्जीन का निर्माण

गुण : भौतिक—नाइट्रोबेन्जीन एक हल्का-पीला तेल के समान द्रव है, जिसकी कड़वे बादामो के समान गंध होती है (बेन्जैल्डिहाइड की भी समान गंध है)। इसका क्वथनांक 211° से० है। यह जल मे पूर्ण रूप मे अविलेय है।

रासायनिक (1) नाइट्रीकरण—नाइट्रोबेन्जीन, और भी अधिक नाइट्रीकरण होने पर मेटा डाइ-नाइट्रोबेन्जीन देता है जो एक ठोस व्युत्पन्न है।

मेटा डाइ-नाइट्रोबेन्जीन

(2) सल्फोनीकरण—अन्य ऐरोमैटिक यौगिको के समान नाइट्रोबेन्जीन भी सल्फोनीकृत होकर मेटा नाइट्रोबेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड बनाती है।

मेटा नाइट्रोबेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड

(3) क्लोरीनीकरण—उचित परिस्थितियो मे नाइट्रोबेन्जीन क्लोरीनित होकर मेटा डाइ-प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाती है।

मेटा क्लोरो नाइट्रोबेन्जीन

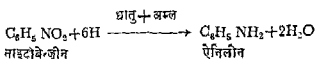
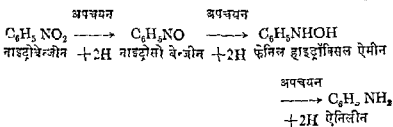
(4) अपचयन—नाइट्रोबेन्जीन का अपचयन, उस विलयन की pH (अम्लता या क्षारकता) पर निर्भर करता है जिसमे अपचयन कराया जाता है।

(अ) अम्लीय (धातु और अम्ल) विलयन में—ऐनिलीन प्राप्त होती है। प्रयोगशाला में अपचयन के लिए टिन और HCl प्रयुक्त होते है, लेकिन व्यापारिक कार्यों मे लोहा और हाइड्रोक्लोरिक ऐसिड प्रयुक्त होते है।

$$\underset{\text{नाइट्रोबेन्जीन}}{C_6H_5NO_2} + 6H \xrightarrow{\text{धातु + अम्ल}} \underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

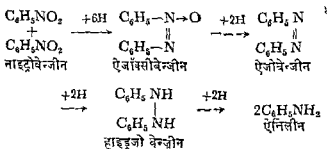
अपचयन का निम्न पदों मे होना बताया जाता है :—

$$\underset{\text{नाइट्रोबेन्जीन}}{C_6H_5NO_2} \xrightarrow[+2H]{\text{अपचयन}} \underset{\text{नाइट्रोसो बेन्जीन}}{C_6H_5NO} \xrightarrow[+2H]{\text{अपचयन}} \underset{\text{फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन}}{C_6H_5NHOH}$$

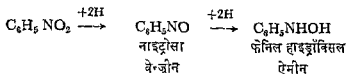
$$\xrightarrow[+2H]{\text{अपचयन}} \underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2}$$

मध्यवर्ती क्रियाफल नाइटोसो बेन्जीन और फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन का अपचयन नाइट्रोबेन्जीन की अपेक्षा अति शीघ्र होता है अत मध्यवर्ती पदार्थों को वियुक्त नहीं किया जा सकता।

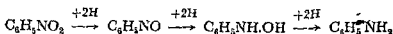
(ब) क्षारीय विलयन मे—क्षारीय विलयन मे अपचयन कराने पर, सरल क्रियाफल परस्पर क्रिया करके अधिक जटिल डाइ-केन्द्रीय मध्यवर्ती क्रियाफल ऐजॉक्सी बेन्जीन ऐजोबेन्जीन और हाइड्रेजो बेन्जीन देते है।

$$\underset{\text{नाइट्रोबेन्जीन}}{\begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ + \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix}} \xrightarrow{+6H} \underset{\text{ऐजॉक्सीबेन्जीन}}{\begin{matrix} C_6H_5-N\rightarrow O \\ \| \\ C_6H_5-N \end{matrix}} \xrightarrow{+2H} \underset{\text{ऐजोबेन्जीन}}{\begin{matrix} C_6H_5N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix}}$$

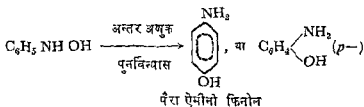
$$\xrightarrow{+2H} \underset{\text{हाइड्रजो बेन्जीन}}{\begin{matrix} C_6H_5NH \\ | \\ C_6H_5NH \end{matrix}} \xrightarrow{+2H} \underset{\text{ऐनिलीन}}{2C_6H_5NH_2}$$

उचित क्षारीय अपचायक पदार्थ (ऐल्कोहॉली KOH, सोडियम स्टेनाइट या जिन्क की धूल और NaOH) चुनकर किसी भी मध्यवर्ती क्रियाफल को वियुक्त किया जा सकता है।

(स) **उदासीन विलयन** (ज़िंक की धूल+NH_4Cl विलयन) मे अपचयन *प्रमुख क्रियाफल* फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन हैं।

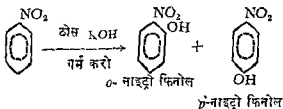
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{+2H} \underset{\text{नाइट्रोसा बेन्ज़ीन}}{C_6H_5NO} \xrightarrow{+2H} \underset{\text{फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन}}{C_6H_5NHOH}$$

(द) **विद्युत् अपघटनी अपचयन**—*नाइट्रोबेन्ज़ीन का अम्लीय या क्षारीय* विलयन मे यह अपचयन निम्न अवस्थाओ मे होता है

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{+2H} C_6H_5NO \xrightarrow{+2H} C_6H_5NH.OH \xrightarrow{+2H} C_6H_5NH_2$$

दुर्बल अम्लीय विलयन मे मुख्य क्रियाफल ऐनिलीन है लेकिन सान्द्र अम्लीय विलयन मे फेनिल हाइड्रॉक्सिल ऐमीन, पुर्नविन्यास द्वारा मुख्य क्रियाफल के रूप मे *p*-ऐमीनो फिनोल देता है।

$$C_6H_5NHOH \xrightarrow[\text{पुर्नविन्यास}]{\text{अन्तर अणुक}} C_6H_4(NH_2)(OH)\ \text{(बेंज़ीन वलय, } NH_2 \text{ ऊपर, } OH \text{ नीचे)},\ \text{या}\ C_6H_4\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}(p-)$$

पैरा ऐमीनो फिनोल

(5) नाइट्रोबेन्जीन को ठोस पोटैशियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म करने से *o*- और *p*-नाइट्रो फिनोल्स का मिश्रण प्राप्त होता है।

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{\text{ठोस } KOH} o\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH) + p\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH)$$

o- नाइट्रो फिनोल *p*-नाइट्रो फिनोल

यह ऐरोमैटिक न्यूक्लिओफिलिक प्रतिस्थापन अभिक्रिया का एक उदाहरण है।

उपयोग—यह निम्न कार्यो मे प्रयुक्त होता है

(*i*) सस्ते साबुन और पॉलिश आदि को सुगन्धित करने के लिए;

(*ii*) फर्श की पॉलिश, ऐनिलीन और कुछ ऐजो रजक पदार्थों के औद्योगिक निर्माण मे,

(*iii*) विलायक के रूप मे,

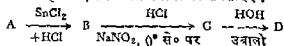
(*iv*) कार्बनिक रसायन मे ऑक्सीकारक पदार्थ के रूप मे, जैसे क्विनोलीन के बनाने मे।

परीक्षण—(*i*) नाइट्रोबेन्जीन को टिन व HCl मिलाकर गर्म करने से ऐनिलीन प्राप्त होती है जिसे कार्बिलऐमीन अभिक्रिया या डाइऐजो अभिक्रिया द्वारा आसानी से पहचाना जा सकता है।

(*ii*) नाइट्रोबेन्जीन को जिंक की धूल और अमोनियम क्लोराइड के साथ गर्म करके और विलयन को अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट विलयन में फिल्टरित करने से धात्विक सिल्वर का स्लेटी काला अवक्षेप प्राप्त होता है।

प्रश्न

1. प्रयोगशाला में नाइट्रोबेन्जीन कैसे बनाई जाती है ? नाइट्रोबेन्जीन के मुख्य गुण लिखो।
2. नाइट्रीकरण से क्या अभिप्राय है ? उदाहरण देकर समझाओ। नाइट्रोबेन्जीन के नाइट्रीकरण व अपचयन से क्या होता है ?
3. नाइट्रोबेन्जीन के बनाने की विधि का वर्णन कीजिए। नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन से किन-किन पदार्थों को प्राप्त किया जाता है ? प्रत्येक अवस्था में आवश्यक अभिकर्मकों एवं परिस्थितियों का उल्लेख कीजिए।
   (राज० पी०एम०टी०, 1973)
4. (अ) प्रयोगशाला में नाइट्रोबेन्जीन कैसे बनाई जाती है ?
   (ब) नाइट्रोबेन्जीन के चार प्रमुख रासायनिक गुण दीजिए।
   (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)
   (स) एक ऐरोमैटिक यौगिक के अपचयन से प्राथमिक ऐमीन बनता है। इससे आप क्या निष्कर्ष निकालते है ?
   (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)
5. कैसे प्राप्त करोगे
   (*i*) बेन्जीन से नाइट्रोबेन्जीन
   (*ii*) बेन्जीन से *m* डाइनाइट्रोबेन्जीन
   (*iii*) नाइट्रोबेन्जीन से ऐजॉक्सीबेन्जीन
   (*iv*) बेन्जीन से ऐनिलीन, तथा
   (*v*) नाइट्रोबेन्जीन से *p*-ऐमीनोफिनोल
6. (अ) विभिन्न परिस्थितिओं में नाइट्रोबेन्जीन के बने हुए विभिन्न उत्पादों के नाम बताइए। समीकरण लिखिए।
   (राज० पी०एम०टी०, 1977)
   (ब) निम्नलिखित अभिक्रिया अनुक्रम में A, B C व D को क्रमशः पहचानिए तथा अभिक्रियाओं को समझाइए :—

$$A \xrightarrow[+HCl]{SnCl_2} B \xrightarrow[NaNO_2,\ 0^\circ \text{ से० पर}]{HCl} C \xrightarrow[\text{उबालो}]{HOH} D$$

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक--ऐनिलीन

(Aromatic Amino Compounds--Aniline)

ऐरोमैटिक ऐमीनो यौगिक दो प्रकार के होते है

(*i*) ऐसे यौगिक जिनमे ऐमीनो समूह सीधे ही ऐरोमैटिक केन्द्रक में जुड़ा होता है, जैसे, ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$), आर्थो, मेटा और पैरा टॉलूडीन्स, $C_6H_4(NH_2)CH_3$ ।

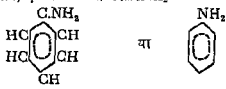
(*ii*) ऐसे यौगिक जिनमे ऐमीनो समूह पार्श्व श्रृखला मे होता है, जैसे बेन्जिल ऐमीन, $C_6H_5NH_2CH_2$ ।

ऐलिफैटिक ऐमीन्स के समान, ऐरोमैटिक ऐमीन्स का भी प्राथमिक, द्वितीयक व तृतीयक ऐमीन्स मे वर्गीकरण किया जाता है। उदाहरणार्थ, ऐनिलीन, $C_6H_5NH_2$ एक प्राथमिक ऐमीन है, मेथिल ऐनिलीन, $C_6H_5(NH)CH_3$ और डाइमेथिल ऐनिलीन, $C_6H_5N(CH_3)_2$ द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स के उदाहरण है। केवल ऐरोमैटिक द्वितीयक और तृतीयक ऐमीन्स के उदाहरण डाइफेनिल ऐमीन, $(C_6H_5)_2NH$ और ट्राइफेनिल ऐमीन $(C_6H_5)_3N$ हैं। हम यहा केवल ऐनिलीन का ही वर्णन करेंगे।

ऐनिलीन, ऐमीनो बेन्जीन, $C_6H_5NH_2$

C.NH$_2$
HC CH
HC CH
CH

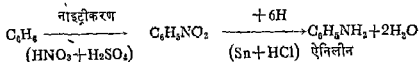
या

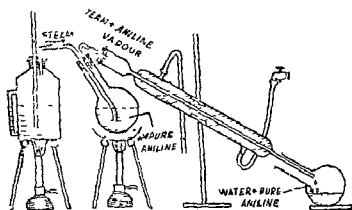
NH$_2$

यह प्रथम वर्ग का प्ररूपी सदस्य है।

जिस प्रकार मेथिल ऐमीन मेथेन का ऐमीनो व्युत्पन्न है, उसी प्रकार ऐनिलीन, बेन्जीन का एक ऐमीनो व्युत्पन्न है।

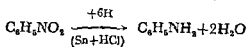
	हाइड्रोकार्बन	ऐमीनो व्युत्पन्न
(i)	CH_4 मेथेन	CH_3NH_2 मेथिल ऐमीन
(ii)	C_6H_6 बेन्जीन	$C_6H_5NH_2$ ऐनिलीन

बनाना—(*i*) टिन और HCl द्वारा नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन से ऐनिलीन बनती है। यह मूल हाइड्रोकार्बन से निम्न प्रकार बनाई जाती है :

$$C_6H_6 \xrightarrow[(HNO_3+H_2SO_4)]{\text{नाइट्रीकरण}} C_6H_5NO_2 \xrightarrow[(Sn+HCl)]{+6H} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

ऐनिलीन

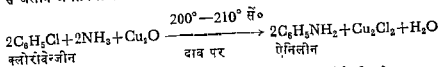
पश्चवाही सघनित्र (Reflux Condenser) युक्त एक लिटर फ्लास्क मे 25 ग्राम नाइट्रोबेन्जीन और 50 ग्राम दानेदार टिन लिया जाता है। इसमे थोडा-थोडा करके 100 मिली सान्द्र HCl डालकर बीच-बीच मे हिलाया जाता है। ताप

चित्र 24·1. ऐनिलीन का भापीय आसवन

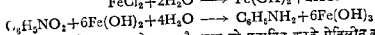
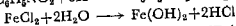
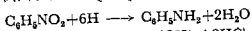
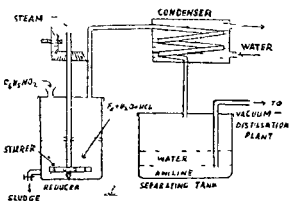
को 90° सें० से ऊपर नही जाने दिया जाता है। HCl की पूरी मात्रा मिलाकर अन्तर्वस्तुओं को जल-ऊष्मक पर 45 मिनट तक गर्म किया जाता है।

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow[(Sn+HCl)]{+6H} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

ऐनिलीन विलयन मे ऐनिलीन स्टैनिक्लोराइड, $(C_6H_5.NH_2)_2.H_2SnCl_6$, के रूप मे रहती है। इसको क्षारीय करके भापीय आसवन कर लिया जाता है (देखो चित्र 24·1)।

आसुत मे 25% ऐनिलीन होती है। ऐनिलीन के निष्कर्षण के लिए 30 ग्राम नमक डालकर, मिश्रण का ईथर मे निष्कर्षण किया जाता है। ईथरीय निष्कर्ष को KOH के चूर्ण से निर्जलीकृत करते हैं, जिसमे ईथर अलग हो जाता है और जल-ऊष्मक पर आसवन कर लिया जाता है। बची हुई ऐनिलीन का आसवन द्वारा शुद्धिकरण किया जाता है ($183°—185°$ सें० पर शुद्ध ऐनिलीन प्राप्त होती है)।

(*ii*) क्लोरो बेन्जीन पर अमोनिया की क्रिया से भी ऐनिलीन बनाई जाती है। क्यूप्रस ऑक्साइड की उपस्थिति मे दाब पर 200°—210° से० पर गर्म करने से जलीय अमोनिया के आधिक्य मे क्लोरो बेन्जीन क्रिया करती है।

$$\underset{\text{क्लोरोबेन्जीन}}{2C_6H_5Cl} + 2NH_3 + Cu_2O \xrightarrow[\text{दाब पर}]{200^\circ-210^\circ \text{ से०}} \underset{\text{ऐनिलीन}}{2C_6H_5NH_2} + Cu_2Cl_2 + H_2O$$

औद्योगिक विधि—व्यापारिक मात्रा मे ऐनिलीन, नाइट्रोबेन्जीन के अपचयन से बनाई जाती है। यह अपचयन लोहा, जल और अल्पमात्रा मे HCl की उपस्थिति मे होता है। अभिक्रिया निम्न प्रकार होती है :

$$C_6H_5NO_2 + 6H \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$
$$FeCl_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5NO_2 + 6Fe(OH)_2 + 4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 6Fe(OH)_3$$

जब पूर्ण अपचयन हो जाता है, भाप को प्रवाहित करके ऐनिलीन का आसवन कर लिया जाता है। अन्त मे शुद्धिकरण के लिए निर्वात (vacuum) मे आसवन किया जाता है। पूर्ण व्यवस्था चित्र 24·2 मे दिखलाई गई है।

चित्र 24·2. ऐनिलीन का औद्योगिक निर्माण

गुण : भौतिक—ताजा बनी हुई ऐनिलीन एक रंगहीन द्रव है। इसका क्वथनांक 184° सें० होता है। इसकी अप्रिय गंध है और यह विषैली है। वायु मे खुला रखने पर यह शीघ्र भूरा-लाल रंग ग्रहण कर लेती है। यह जल मे लगभग अविलेय है, लेकिन ऐल्कोहॉल व ईथर में विलेय है।

ऐनिलीन अमोनिया की अपेक्षा एक दुर्बल बेस है। इसका एक कारण यह है कि ऐनिलीन मे नाइट्रोजन पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair of electrons) बन्जीन नाभिक के पाई इलेक्ट्रॉन से अंशतः साझा करता है और

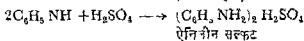
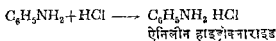
इसलिए उसकी हाइड्रोजन आयन से साझा करने की शक्ति कम हो जाती है। अत ऐनिलीन एक दुर्बल क्षस की तरह कार्य करता है।

रासायनिक—सामान्य रासायनिक गुणों में एनिलीन ऐलिफैटिक ऐमीन्स के सामान्य ही है, हालांकि कुछ बातों में इन दोनों वर्गों में बहुत अन्तर है।

(अ) अभिक्रियाएँ जिनमे ऐनिलीन ऐलिफैटिक ऐमीन्स के समान हैं

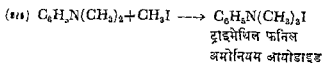
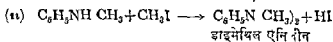
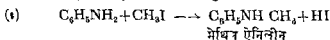
(1) **लवणों का बनाना**—सान्द्र खनिज अम्लों के साथ ऐनिलीन क्रिस्टलीय लवण बनाती है। ये लवण जल में विलेय है और जल अपघटन द्वारा अम्लीय *अभिक्रिया देते हैं तथा नीचे लिटमस को लाल करते हैं* (तुलना करो ऐलिफैटिक ऐमीन्स से)।

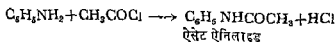
$$C_6H_5NH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2\ HCl$$
ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड

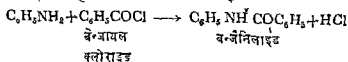
$$2C_6H_5\ NH + H_2SO_4 \longrightarrow (C_6H_5\ NH_2)_2\ H_2SO_4$$
ऐनिलीन सल्फेट

(2) **ऐल्किलीकरण (Alkylation)**—ऐल्किल हैलाइडों के साथ यह ऐल्किलित ऐनिलीन्स (द्वितीयक, तृतीयक और चतुर्क अमोनियम यौगिक) बनाती है।

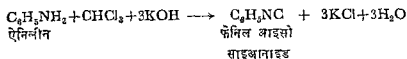
(i) $$C_6H_5NH_2 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5NH\ CH_3 + HI$$
मेथिल ऐनिलीन

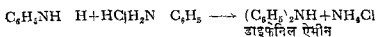
(ii) $$C_6H_5NH\ CH_3 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5N\ CH_3)_2 + HI$$
डाइमेथिल एनिलीन

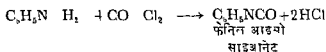
(iii) $$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3I \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_3I$$
ट्राइमेथिल फनिल
अमोनियम आयोडाइड

(3) **ऐसीटिलीकरण (Acetylation)**—ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसिटिक ऐनहाइड्राइड के साथ ऐनिलीन को गर्म करने से ऐसीटिलीकृत (acetylated) यौगिक बनते हैं और यह क्रिया ऐसीटिलीकरण कहलाती है (तुलना करो ऐलिफैटिक ऐमीन्स से)।

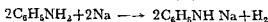
$$C_6H_5NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5\ NHCOCH_3 + HCl$$
ऐसेट ऐनिलाइड

(4) **बेन्ज़ॉयलीकरण (Benzoylation)**—बेन्ज़ॉयल क्लोराइड से क्रिया करके बेन्ज़ैनिलाइड देती है।

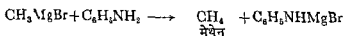
$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5\ NH\ COC_6H_5 + HCl$$
बेन्ज़ायल क्लोराइड — बेन्ज़ैनिलाइड

(5) कार्बिल ऐमीन अभिक्रिया या आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया—मेथिल ऐमीन के समान, क्लोरोफॉर्म और ऐल्कोहॉली KOH विलयन के साथ गर्म करने से ऐनिलीन फेनिल आइसोसाइआनाइड देती है, जिसकी बहुत अप्रिय गंध होती है।

$$C_6H_5NH_2+CHCl_3+3KOH \longrightarrow C_6H_5NC + 3KCl+3H_2O$$
ऐनिलीन — फेनिल आइसोसाइआनाइड

(6) ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड से अभिक्रिया—265° सें० ताप पर, एक बन्द पात्र में ऐनिलीन को ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड के साथ गर्म करने से डाइफेनिल ऐमीन बनता है।

$$C_6H_5NH\ H+HCl|H_2N\ C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2NH+NH_4Cl$$
डाइफेनिल ऐमीन

(7) कार्बोनिल क्लोराइड से अभिक्रिया—कार्बोनिल क्लोराइड से क्रिया करके ऐनिलीन फेनिल आइसोसाइआनेट देती है।

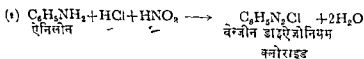
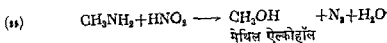
$$C_6H_5N\ H_2\ +CO\ Cl_2 \longrightarrow C_6H_5NCO+2HCl$$
फेनिल आइसोसाइआनेट

(8) ऐल्कली धातुओं से क्रिया—ऐनिलीन को सोडियम या पोटैशियम धातुओं के साथ गर्म करने से धातु विलेय हो जाते हैं तथा हाइड्रोजन निकलती है।

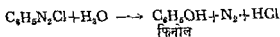
$$2C_6H_5NH_2+2Na \longrightarrow 2C_6H_5NH\,Na+H_2$$

(9) ग्रीग्यार अभिकर्मक से क्रिया—ऐनिलीन ग्रीग्यार अभिकर्मक से क्रिया कर हाइड्रोकार्बन बनाता है।

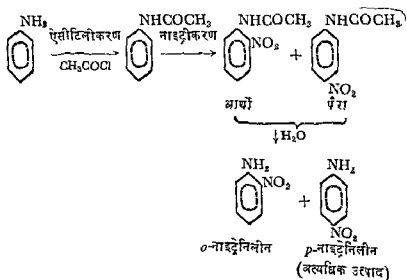
$$CH_3MgBr+C_6H_5NH_2 \longrightarrow CH_4 + C_6H_5NHMgBr$$
मेथेन

(ब) अभिक्रियाएँ जिनमें ऐनिलीन ऐलिफैटिक ऐमीन्स से भिन्न है

(1) नाइट्रस ऐसिड की क्रिया—ऐनिलीन, ऐलिफैटिक ऐमीन्स से मुख्यतः नाइट्रस ऐसिड ($NaNO_2+HCl$) की क्रिया में भिन्न है। ऐनिलीन डाइएज़ोनियम लवण देती है, जबकि ऐलिफैटिक ऐमीन्स ऐल्कोहॉल देते हैं तथा नाइट्रोजन व जल निकालते हैं।

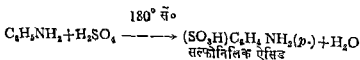
(i) $$C_6H_5NH_2+HCl+HNO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl +2H_2O$$
ऐनिलीन — बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड

(ii) $$CH_3NH_2 + HNO_2 \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3OH} + N_2 + H_2O$$

डाइऐजोनियम लवण का विलयन गर्म करने से अपघटित होकर फिनोल देता है।

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow \underset{\text{फिनोल}}{C_6H_5OH} + N_2 + HCl$$

यह ऐलिफैटिक व ऐरोमैटिक ऐमीन्स में प्रमुख अन्तर है।

(2) **नाइट्रीकरण**—नाइट्रीकरण करने से पहले ऐमीनो समूह ऐसीटिलीकरण द्वारा सुरक्षित किया जाता है और उसके पश्चात् ऐसीटिलीकृत क्रियाफल का नाइट्रीकरण किया जाता है। इसके बाद जल-अपघटन द्वारा ऐसीटिल समूह को हटा कर नाइट्रेमीन्स (Nitramines) प्राप्त होते हैं।

यह अभिक्रिया ऐलिफैटिक ऐमीन्स नहीं देती हैं।

(3) **सल्फोनीकरण**—ऐनिलीन को सधूम H_2SO_4 के साथ गर्म करने से सल्फैनिलिक ऐसिड या पैरा ऐमीनो बेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड बनता है।

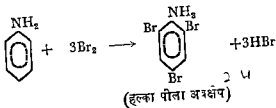
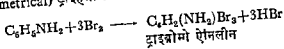
$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{180^\circ \text{ सें०}} \underset{\text{सल्फोनिलिक ऐसिड}}{(SO_3H)C_6H_4NH_2(p\text{-})} + H_2O$$

ऐलिफैटिक यौगिकों का सल्फोनीकरण अज्ञात है।

(4) **हैलोजेनीकरण**—क्लोरीन अथवा ब्रोमीन से क्रिया करके ऐनिलीन सममित (symmetrical) ट्राइहैलोजेन प्रतिस्थापित व्युत्पन्न देती है।

$$C_6H_5NH_2+3Br_2 \longrightarrow C_6H_2(NH_2)Br_3+3HBr$$

ट्राइब्रोमो ऐनलीन

$$C_6H_5NH_2 \;(\text{बेंज़ीन वलय पर } NH_2) + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2(NH_2)Br_3 \;(NH_2 \text{ के दोनों ओर } Br, \text{ सामने } Br) + 3HBr$$

(हल्का पीला अवक्षेप)

(5) **एल्डिहाइड्स से अभिक्रिया**—ऐलिफैटिक ऐल्डिहाइड्स ऐनिलीन से क्रिया कर जल निकालते है।

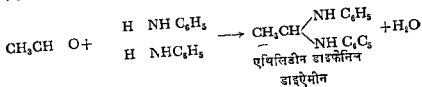
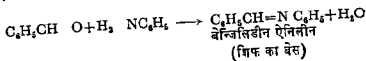
$$CH_3CH\;O + \begin{matrix} H & NH\,C_6H_5 \\ H & NHC_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6C_5 \end{matrix} + H_2O$$

एथिलिडीन डाइफेनिल डाइऐमीन

ऐरोमैटिक ऐल्डिहाइड्स की क्रिया भिन्न होती है।

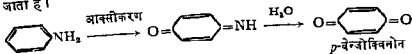
$$C_6H_5CH\;O+H_2\;NC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH{=}N\,C_6H_5+H_2O$$

बेन्जिलिडीन ऐनिलीन

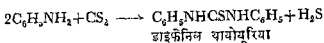
(शिफ का बेस)

(6) **ऑक्सीकरण**—वायु मे ऑक्सीकृत होकर इसका रग भूरा पड जाता है। पोटैशियम डाइक्रोमेट से ऑक्सीकरण द्वारा एक काला रजक पदार्थ बनाती है, जिसे ऐनिलीन रजक कहते हैं।

ऑक्सीकारक पदार्थों से ऐनिलीन का या तो क्विनोन (Quinone) मे ऑक्सीकरण हो जाता है या फिर सम्पूर्ण अणु का विदारीकरण (disruption) हो जाता है।

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{\text{आक्सीकरण}} O{=}C_6H_4{=}NH \xrightarrow{H_2O} O{=}C_6H_4{=}O$$

p-बेन्जोक्विनोन

(7) **कार्बन डाइसल्फाइड के साथ क्रिया**—जब ऐनिलीन और कार्बन डाइसल्फाइड के ऐल्कोहाली विलयन को पश्चवाही सघनित्र (Reflux condenser)

लगाकर गर्म करते है तो डाइफेनिल थायोयूरिया (जिसे थायोकार्बऐनिलाइड भी कहते है) बनता है और हाइड्रोजन सल्फाइड गैस निकल जाती है।

$$2C_6H_5NH_2+CS_2 \longrightarrow C_6H_5NHCSNHC_6H_5+H_2S$$
डाइफेनिल थायोयूरिया

उपयोग—(i) यह अनेक रजक पदार्थों के औद्योगिक निर्माण मे प्रयुक्त होती है।

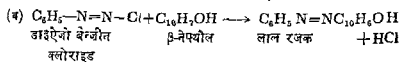
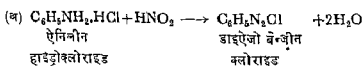
(ii) यह अनेक औषधियो के बनाने मे भी प्रयुक्त होती है. जैसे, ऐन्टीफेब्रिन (Antifebrin) ऐटॉसल आदि।

(iii) यह रबड के उद्योग मे एक विलायक के रूप मे प्रयुक्त होती है।

परीक्षण—(i) **आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया**—ऐनिलीन को क्लोरोफॉर्म और ऐल्कोहॉली KOH के साथ गर्म करने से, फनिल आइसोसाइआनाइड बनने के कारण बहुत अप्रिय गध निकलती है।

(ii) **डाइऐज़ो अभिक्रिया**—तनु HCl के आधिक्य मे ऐनिलीन को विलेय कर ठण्डा करो। इसम धीरे-धीरे सोडियम नाइट्राइट विलयन मिलाकर हिम कुण्डक मे ठण्डा करो और क्षारीय β-नेफ्थोल के विलयन मे बल युग्म (couple) कराओ। एक सुन्दर लाल रजक प्राप्त होता है।

(अ) $C_6H_5NH_2.HCl+HNO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl \quad +2H_2O$
ऐनिलीन हाइड्रोक्लोराइड — डाइऐज़ो बेन्ज़ीन क्लोराइड

(ब) $C_6H_5—N=N—Cl+C_{10}H_7OH \longrightarrow C_6H_5N=NC_{10}H_6OH \quad +HCl$
डाइऐज़ो बेन्ज़ीन क्लोराइड — β-नेफ्थोल — लाल रजक

(iii) विरजक चूर्ण (bleaching powder) के विलयन को ऐनिलीन के जलीय विलयन मे मिलाने से एक सुन्दर बैंगनी रग प्राप्त होता है।

(iv) ब्रोमीन युक्त जल को ऐनिलीन के जलीय विलयन में मिलाने से गुलाबी-श्वेत अवक्षेप प्राप्त होता है।

प्रश्न

1. ऐनिलीन का बनाना, उसके गुण तथा उपयोग लिखो।

2. एथिल ऐमीन और ऐनिलीन, अमोनिया के व्युत्पन्न हैं। एक तालिका बनाकर इनके गुणो मे समानता व अन्तर स्पष्ट करो। जहा कहीं सम्भव हो, रासायनिक अभिक्रियाएँ देकर अपने उत्तर की पुष्टि करो।

3 नाइट्रोबेन्ज़ीन से शुद्ध ऐनिलीन बनाने की विधि का विस्तार मे वर्णन करो।

ऐनिलीन की निम्न से क्या अभिक्रिया होती है .—

(i) ऐसीटिल क्लोराइड, (ii) बेन्जैल्डिहाइड, (iii) क्लोरोफॉर्म + KOH, (iv) नाइट्रस ऐसिड, (v) कार्बोनिल क्लोराइड, (vi) ब्रोमीन जल।

4 ऐनिलीन के बनाने की विधि का वर्णन करो। इसकी निम्न से क्या क्रिया होती है

(i) ठण्डा HNO_3, (ii) CS_2, (iii) Br_2, (iv) CH_3COCl. (v) HCl. किन परीक्षणों द्वारा इसको ऐलिफैटिक ऐमीन्स से पहचानोगे ?

5 ऐनिलीन के औद्योगिक निर्माण का सक्षेप म वर्णन करो। इसके उपयोग लिखो। तुम ऐनिलीन म—(अ) बेन्जीन, (ब) फिनाल, और (स) मोनो-ब्रोमो बेन्जीन कैसे बनाआगे ?

6 प्रयोगशाला मे शुद्ध ऐनिलीन कैसे बनाई जाती है ? ऐनिलीन की निम्न पर क्या क्रिया होती है

(i) ब्रोमीन जल, (ii) विरजक चूर्ण का विलयन, (iii) तनु H_2SO_4 मे $K_2Cr_2O_7$ का विलयन, और (iv) नाइट्रस ऐसिड ?

7 नाइट्रोबेन्जीन स प्रयोगशाला मे ऐनिलीन कैस बनाआगे ? किन अभिक्रियाओं द्वारा ऐनिलीन निम्न मे परिवर्तित की जाती है

(i) फनिल आइसोसाइआनाइड, (ii) फिनोल, (iii) ट्राइब्रोमोऐनिलीन तथा (iv) ऐसेट-ऐनिलाइड ?

8 ब्रैकेट म दिए हुए शब्दो मे स रिक्त स्थानो की पूर्ति करो

(i) कोल के आसवन से प्राप्त ______ भाग से बेन्ज़ीन प्राप्त होती है।
(मध्यम तेल, हल्का तेल, भारी तेल)

(ii) ______ एक कार्बोहाइड्रेट है और ______ विलयन का अपचयन करता है।
(बेन्ज़ीन, ग्लूकोस, फेलिंग अभिकर्मक, नैसलर अभिकर्मक)

(iii) ______ के अपचयन से ऐनिलीन प्राप्त होती है।
(फिनोल, नाइट्रोबेन्ज़ीन, नैफ्थेलीन)

(iv) बन्जीन का एक सजात है।
(बेन्ज़ोइक ऐसिड, टॉलूईन, बेन्ज़ेल्डिहाइड)

9. ऐमीन किसे कहते हैं ? मेथिल ऐमीन और ऐनिलीन को बनाने की विधि और इनके मुख्य गुणों का संक्षिप्त वर्णन कीजिए (यह दर्शाते हुए कि इनमें क्या समानता और क्या अन्तर है) ?

10. (अ) ऐनिलीन से निम्न किस प्रकार प्राप्त करोगे :

(*i*) फिनोल, (*ii*) बेन्जोइक ऐसिड, (*iii*) *p*-ऐमीनो ऐजोबेन्ज़ीन; (*iv*) फेनिलआइसोसाइआनाइड। (राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) हॉफमैन ब्रोमैमाइड अभिक्रिया पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1974, 1976, 1978)

(स) एथिल ऐमीन और ऐनिलीन के मध्य आप कैसे विभेद करोगे ?

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

ऐरोमैटिक हाइड्राक्सी यौगिक—फिनोल

(Aromatic Hydroxy Compounds—Phenol)

ऐरोमैटिक हाइड्रॉक्सी यौगिकों का दो वर्गों मे वर्गीकरण किया जाता है —

(*i*) फिनोल्स—इन यौगिको में एक या अधिक हाइड्रॉक्सिल समूह सीधे ही बेन्जीन केन्द्रक से सलगित होते है । बेन्जीन केन्द्रक मे हाइड्रॉक्सिल समूह एक है, दो हैं या तीन, इसी के अनुसार उन्हें मोनो, डाइ या ट्राइ-हाईड्रिक फिनोल्स कहते हैं । तीनों प्रकार के फिनोल्स के उदाहरण नीचे दिये गए है :

मोनोहाइड्रिक फिनोल्स

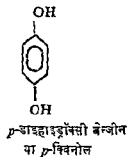
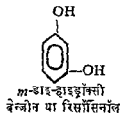
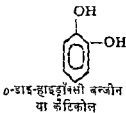
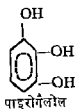
डाइहाइड्रिक फिनोल्स

OH, OH — *o*-डाइ-हाइड्रॉक्सी बन्जीन या कैटिकोल

OH, OH — *m*-डाइ-हाइड्रॉक्सी बेन्जीन या रिसॉर्सिनॉल

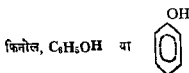
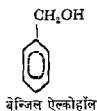
OH, OH — *p*-डाइहाइड्रॉक्सी बेन्जीन या *p*-क्विनोल

ट्राइहाइड्रिक फिनोल्स

पाइरोगैलोल

(ii) ऐरोमैटिक ऐल्कोहॉल्स — इन यौगिकों में हाइड्रॉक्सिल समूह पार्श्व शृंखला में जुड़ा होता है। इस वर्ग में यौगिकों का एक प्रमुख सदस्य बेन्जिल ऐल्कोहॉल है।

CH_2OH

बेन्जिल ऐल्कोहॉल

फिनोल, C_6H_5OH या OH

फिनोल प्रथम वर्ग का एक प्ररूपी सदस्य है। 1833 ई० में रूंग (Runge) नामक वैज्ञानिक ने कोलतार में फिनोल का पता लगाया। अतः यह कार्बोलिक ऐसिड (कार्बो = कोल, ओलियम = तेल) कहलाया। कोलतार आसवन से प्राप्त मध्यम तेल भाग का यह मौलिक अंश है।

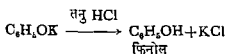
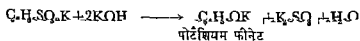
बनाना — औद्योगिक विधि — (1) औद्योगिक मात्रा में यह कोलतार आसवन के मध्यम तेल भाग से प्राप्त किया जाता है।

(2) **सल्फोनिक ऐसिड्स से** — बेन्जीन सल्फोनिक ऐसिड को NaOH या KOH के साथ गलाने से फिनोल बनता है। फिनोल का सोडियम या पोटैशियम लवण बनता है जो फिनेट कहलाता है। यह तनु ऐसिड से अपघटन द्वारा फिनोल देता है।

$$C_6H_5SO_3K + 2KOH \longrightarrow C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O$$

पोटैशियम फीनेट

$$C_6H_5OK \xrightarrow{\text{तनु HCl}} C_6H_5OH + KCl$$

फिनोल

FIRST YEAR EXAMINATION OF THE THREE YEAR DEGREE COURSE, 1985

(Faculty of Science)

CHEMISTRY

Second Paper

Organic Chemistry

Time : Three Hours

Maximum Marks . 50

Attempt *six* questions only.

All questions carry equal marks.

किन्ही छः प्रश्नो के उत्तर दीजिये।

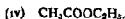
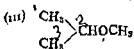
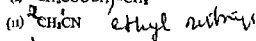
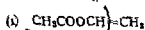
सभी प्रश्नो के अक समान है।

1. (a) Write IUPAC names of the following —

निम्न के आइ० यू० पी० ए० सी० नाम लिखिये —

(i) $CH_3COOCH=CH_2$

(ii) CH_3CN ethyl nitrile

(iii) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHOCH_3$

(iv) $CH_3COOC_2H_5$. 1+1+1+1

(b) Write structural formulae of the following —

(i) Methylpropanoate

(ii) Butyric acid

(iii) Ethylcarbinol

(iv) Propanol

निम्न के सरचना सूत्र लिखिये —

(i) मेथिल प्रोपेनोएट

(ii) ब्यूटाइरिक अम्ल

(iii) एथिल कार्बीनॉल

(iv) प्रोपेनॉल।

2 Explain why —

(i) Pi bond is weaker than a sigma bond

(ii) Carboxylic acid though contains CO group does not show nucleophilic addition reactions

(iii) The hydrogen atom in acetylene is acidic

(iv) Acetic acid is a weak acid 2+2+2+2½

समझाइये क्यों —

(i) π-बध σ-बध की अपेक्षा दुर्बल है।

(ii) कार्बोक्सिलिक अम्ल मे यद्यपि CO समूह होता है परन्तु यह नाभिक-स्नेही योगात्मक अभिक्रियायें नही दर्शाता।

(iii) एसिटिलीन मे हाइड्रोजन परमाणु अम्लीय है।

(iv) एसीटिक अम्ल एक दुर्बल अम्ल है।

3. Write short notes on :—

(i) Pyrolysis

(ii) Freons

(iii) Power alcohol

(iv) Friedel and Crafts reaction. $2+2+2+2\frac{1}{2}$

निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणियाँ लिखिये :—

(i) ताप-अपघटन

(ii) फिऑन

(iii) पावर-एल्कोहॉल

(iv) फ्रीडेल-क्राफ्ट्स अभिक्रिया ।

4. Complete the following equations :—

निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिये :—

(i) $CH_3Br + Mg \xrightarrow[\text{शुष्क ईथर}]{\text{Dry ether}}$

(ii) $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{परआक्साइड}]{\text{Peroxide}}$

(iii) $CH{\equiv}CH + \text{Dil } H_2SO_4 \xrightarrow{Hg^{++}}$

(iv) $RCOOAg + Br_2 \longrightarrow$

(v) $CaC_2 + H_2O \longrightarrow$

(vi) $CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{NaOH}$

(vii) $C_6H_5OH + Zn \longrightarrow$

(viii) $C_6H_5OH + CCl_4 + 3KOH \longrightarrow$

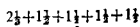
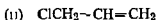
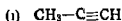
1+1+

5 How is methylmagnesium bromide prepared? What happens when it reacts with the following compounds?

(i) $CH_3-C\equiv CH$

(ii) $ClCH_2-CH=CH_2$

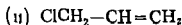
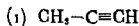
(iii) $ClNH_2$

(iv) $PbCl_2$ $2\frac{1}{2}+1\frac{1}{2}+1\frac{1}{2}+1\frac{1}{2}+1\frac{1}{2}$

मेथिल मेगनिशियम ब्रोमाइड कैसे बनायगे ? क्या होता है जब यह निम्न यौगिको से अभिक्रिया करता है ?

(i) $CH_3-C\equiv CH$

(ii) $ClCH_2-CH=CH_2$

(iii) $ClNH_2$

(iv) $PbCl_2$

6 Explain the following —

(i) Hofmann Carbylamine reaction

(ii) Metamerism

(iii) Ozonolysis

(iv) Stephen reaction $2+2+2\frac{1}{2}+2$

निम्न को समझाइये —

(i) हाफमेन कार्बाइलेमीन अभिक्रिया

(ii) मध्यावयवता

(iii) ओजोनीकरण

(iv) स्टीफेन अभिक्रिया।

7 What happens when —

(i) Aniline reacts with phosagene

(ii) Ethylene reacts with sulphuryl chloride

(iii) Nitrobenzene is reduced with tin and hydrochloric acid

(iv) Ethylbromide reacts with monochloroethylacetate

(v) Methanol reacts with oxalic acid

(vi) Benzene reacts with Chlorine in presence of U V light

(vii) Sodium formate is heated at 360°C

(viii) Ethylamine reacts with CS_2 in presence of $HgCl_2$ 1+1+1+1+1+1+1+1½

क्या होता है जब कि —

(i) एनिलीन फॉसेजीन से क्रिया करती है।

(ii) एथिलीन सल्फ्यूरिल क्लोराइड से क्रिया करती है।

(iii) जब नाइट्रोबेंजीन का अपचयन टिन एव हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से करते है।

(iv) एथिलब्रोमाइड मोनोक्लोरोएथिलएसीटेट से क्रिया करता है।

(v) मेथेनॉल ऑक्सेलिक अम्ल से क्रिया करता है।

(vi) पराबेगनी प्रकाश की उपस्थिति मे बेंजीन क्लोरीन से क्रिया करती है।

(vii) सोडियम फार्मेट को 360°C पर गर्म किया जाता है।

(viii) मरक्यूरिक क्लोराइड की उपस्थिति मे एथिलएमीन CS_2 से क्रिया करती है।

8 How are the following associated with organic chemistry —

(i) Victor Meyer

(ii) Kharasch

(iii) Lindler

(iv) Schotten Baumann $2\frac{1}{3}+2+2+2$

निम्न किस प्रकार से कार्बनिक रसायन से सम्बन्धित हैं —

(i) विक्टर मेयर

(ii) खेरॉश

(iii) लिन्डलर

(iv) शॉटन बोमान ।

9 Give mechanism and two examples to illustrate the following —

(i) Nucleophilic addition reaction

(ii) *Electrophilic substitution reaction* $8\frac{1}{3}$

निम्न अभिक्रियाओ की क्रियाविधि तथा दो उदाहरणो से व्याख्या कीजिये —

(i) नाभिक स्नेही योगात्मक अभिक्रियाएँ ।

(ii) इलेक्ट्रोफीलिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाएँ ।

10 An organic compound A contains C=32% H=6 66% and N=18 67% On reduction it gives a primaryamine B which gives ethylalcohol with nitrous acid B gives an offensive odour on warming with $CHCl_3$ and KOH and gives compound C which on reduction forms ethylmethylamine Assign the structures to A, B and C and explain the reactions (Equation only) $8\frac{1}{3}$

कार्बनिक यौगिक A मे $C = 32\%$, $H = 6\ 66\%$ एव $N = 18\ 67\%$ है। A के अपचयन से B मिलता है जो नाइट्रस अम्ल से क्रिया करके एथिल एल्कोहॉल बनाता है। B को जब $CHCl_3$ एव KOH के साथ गर्म किया जाता है दुर्गन्ध युक्त यौगिक C बनता है तथा जिसके अपचयन से एथिलमेथिलएमीन प्राप्त होती है। A, B तथा C के सरचना सूत्र लिखे तथा अभिक्रियाओ की व्याख्या केवल समीकरण देकर करे।

11 Explain and illustrate the following —

(ı) Hybrıdızatıon

(ıı) *Functıonal group*

(ııı) Carbonıum ıon

(ıv) Bond Energy $2\frac{1}{2}+2+2+2$

निम्न को उदाहरण देकर समझाइये —

(ı) सकरण

(ii) क्रियात्मक समूह

(ııı) कार्बोनियम आयन

(ıv) आबन्ध ऊर्जा।

12 How ıs formaldehyde prepared ın laboratory? How wıll you obtaın the followıng compounds from formaldehyde?

(i) Urotropıne

(ıı) Paraformaldehyde

(ııı) 2-Butyne-1, 4-dıol

(ıv) p-hydroxybenzylalcohol $8\frac{1}{2}$

फार्मेल्डिहाइड को प्रयोगशाला मे कैसे बनायेंगे ? निम्न यौगिक फार्मेल्डिहाइड से किस प्रकार प्राप्त करेंगे ?

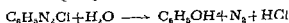
(i) यूरोट्रोपीन

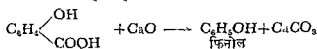
(ii) पेराफार्मेल्डिहाइड

(iii) 2-ब्यूटाइन 1, 4-डाइऑल

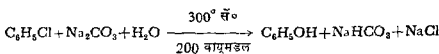
(iv) p- हाइड्राक्सी बेंजिल एल्कोहॉल ।

(3) **डाइऐज़ोनियम लवणों से**—डाइऐज़ोनियम लवणों को जल के साथ उबालने से, फिनोल प्राप्त होता है।

$$C_6H_5N_2Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

(4) **फिनोलिक ऐसिड से**—फिनोलिक ऐसिड का सोडा-लाइम के साथ आसवन करने से फिनोल प्राप्त होता है।

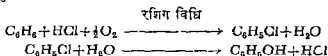
$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + CaO \longrightarrow \underset{\text{फिनोल}}{C_6H_5OH} + CaCO_3$$

o m या *p*-हाइड्रॉक्सी
बेन्जोइक ऐसिड

(5) **डाउ विधि (Dow's method) से**—व्यापारिक मात्रा में फिनोल प्राप्त करने के लिए क्लोरो बेन्ज़ीन को 10 प्रतिशत सोडियम कार्बोनेट या NaOH विलयन के साथ, दाब में लगभग 300° सें० पर गर्म किया जाता है।

$$C_6H_5Cl + Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow[\text{200 वायुमंडल}]{300^\circ \text{ सें०}} C_6H_5OH + NaHCO_3 + NaCl$$

लगभग शत-प्रतिशत रूपांतरण होता है। कुछ डाइफेनिल ईथर ($C_6H_5-O-C_6H_5$) भी बनता है। अभिक्रिया के उत्क्रमणीय होने के कारण अधिक डाइफेनिल ईथर का बनना स्वतः ही रुक जाता है।

(6) **रशिग विधि (Raschig Method)**—उत्प्रेरक की उपस्थिति में क्लोरो बेन्ज़ीन को भाप के साथ 425° सें० ताप पर गर्म करके फिनोल बनाने की यह आधुनिक विधि है।

$$C_6H_6 + HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{रशिग विधि}} C_6H_5Cl + H_2O$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + HCl$$

गुण : भौतिक—फिनोल एक रंगहीन क्रिस्टलीय ठोस (क्वथनांक 182° सें०) पदार्थ है। इसका गलनांक 43° सें० है। प्रकाश व वायु में खुला छोड़ने पर यह हल्का गुलाबी हो जाता है। यह ठण्डे जल में अल्प-विलेय है, लेकिन ऐल्कोहॉल व ईथर में शीघ्र विलेय है।

रासायनिक फिनोल की अभिक्रियाओं को निम्न तीन वर्गों में विभाजित किया जा सकता है —

(अ) हाइड्रॉक्सिल समूह की अभिक्रियाएँ,

(ब) बेन्ज़ीन केन्द्रक की अभिक्रियाएँ,

(स) संघनन अभिक्रियाएँ।

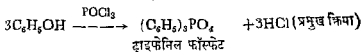
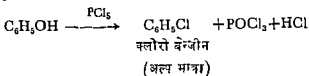
(अ) —OH समूह की अभिक्रियाएँ

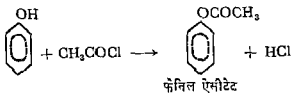
(1) PCl_5 के साथ अभिक्रिया—फिनोल फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से क्रिया करके केवल अल्प मात्रा मे क्लोरो बेन्जीन बनाता है और प्रमुख क्रियाफल ट्राइफेनिल फॉस्फेट होता है।

$$C_6H_5OH \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$$

क्लोरो बेन्जीन (अल्प मात्रा)

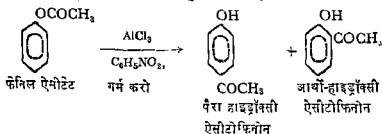
$$3C_6H_5OH \xrightarrow{POCl_3} (C_6H_5)_3PO_4 + 3HCl \text{ (प्रमुख क्रिया)}$$

ट्राइफेनिल फॉस्फेट

(2) ऐसीटिलीकरण—ऐसीटिल क्लोराराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से क्रिया करके फिनोल, फेनिल ऐसीटेट नामक एस्टर बनाता है।

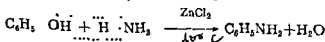
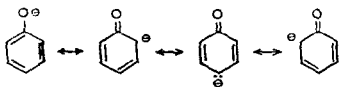
$$C_6H_5OH + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5OCOCH_3 + HCl$$

फेनिल ऐसीटेट

फेनिल ऐसीटेट को जब नाइट्रोबेन्जीन मे घुले हुए अनार्द्र ऐलुमिनियम क्लोराइड के साथ गर्म करते हैं तो एस्टर का पुनर्विन्यास हो जाता है तथा *o*- और *p*-हाइड्राक्सी कीटोन्स (फिनोलिक कीटोन्स) बनते हैं। इस क्रिया को **फ्रीस पुनर्विन्यास** (Fries rearrangement) या **फ्रीस अभिक्रिया** कहते है। कम ताप पर (25° सें० पर) अधिकाशत पैरा-समावयवी बनता है, जबकि उच्च ताप पर (160° सें० से ऊपर) अधिकाशत आर्थो व्युत्पन्न बनता है।

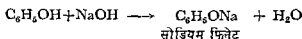
$$C_6H_5OCOCH_3 \xrightarrow[C_6H_5NO_2,\ \text{गर्म करो}]{AlCl_3} p\text{-}HOC_6H_4COCH_3 + o\text{-}HOC_6H_4COCH_3$$

फेनिल ऐसीटेट → पैरा हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफिनोन + आर्थो-हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफिनोन

ऐसीटिलीकरण समस्त हाइड्रॉक्सी यौगिकों का एक विशेष गुण है।

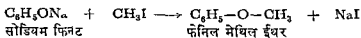
(3) अमोनिया से अभिक्रिया—अमोनिया और जिंक क्लोराइड के साथ 300° में० पर गर्म करने से फिनोल, ऐनिलीन देता है।

$$C_6H_5\ OH + H\ NH_2 \xrightarrow[300^\circ C]{ZnCl_2} C_6H_5NH_2 + H_2O$$

(4) अम्लता (Acidity)—फिनोल कुछ अम्लीय होता है, जबकि ऐल्कोहॉल उदासीन है। इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉल का ऐल्कॉक्साइड आयन (RO^-) अनुनाद (resonance) नहीं दिखाता है और इस प्रकार उसका स्थायीकरण नहीं हो पाता है, जबकि फिनोल का फिनॉक्साइड आयन ($C_6H_5O^-$) अनुनाद दिखाता है तथा उसका स्थायीकरण हो जाता है। इस स्थायीकरण के कारण फिनोल मे अम्लीय गुण पाया जाता है। यह अम्लीय गुण कार्बोक्सिलिक अम्लो व कार्बोनिक अम्ल के अम्लीय गुणो से कम होती है। फिनॉक्साइड आयन की मुख्य अनुनादी सरचनाएँ निम्नलिखित हैं :—

फिनॉक्साइड आयन की अनुनादी सरचनाएँ

अत: फिनोल कॉस्टिक क्षारो (जलीय सोडियम बाइकार्बोनेट से नहीं) से क्रिया कर विलेय लवण बनाता है।

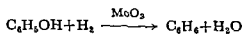
$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{सोडियम फिनेट}}{C_6H_5ONa} + H_2O$$

(5) $FeCl_3$ से अभिक्रिया—फ़ेरिक क्लोराइड के उदासीन विलयन से फिनोल हल्का बैंगनी रग देता है।

(6) ऐल्किल हैलाइड से अभिक्रिया—ऐल्कोहॉल्स के समान, ऐल्किल हैलाइडो के साथ फिनोल के क्षारीय लवण को गर्म करने मे ईथर प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{सोडियम फिनेट}}{C_6H_5ONa} + CH_3I \longrightarrow \underset{\text{फेनिल मेथिल ईथर}}{C_6H_5-O-CH_3} + NaI$$

(7) जिंक की धूल से अभिक्रिया—जिंक की धूल के साथ गर्म करने से फिनोल, बेन्जीन बनाता है।

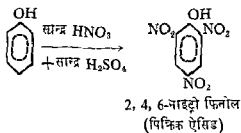
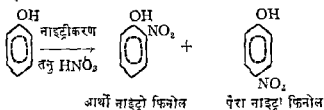
$$C_6H_5OH + Zn \longrightarrow C_6H_6 + ZnO$$

(8) अपचयन—वायुमण्डल दाब और मोलिब्डेनम ऑक्साइड उत्प्रेरक की उपस्थिति मे हाइड्रोजन से क्रिया कराने पर फिनोल, बेन्जीन मे परिवर्तित हो जाता है।

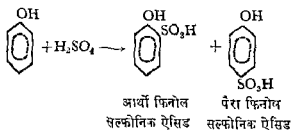
$$C_6H_5OH + H_2 \xrightarrow{MoO_3} C_6H_6 + H_2O$$

(ब) बेन्जीन केन्द्रक की अभिक्रियाएँ

(9) नाइट्रीकरण—तनु HNO_3 से नाइट्रीकृत होकर फिनोल आर्थो और पैरा नाइट्रो फिनोल्स देता है लेकिन सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति में सान्द्र HNO_3 से क्रिया कराने पर यह ट्राइनाइट्रो फिनोल जिसे पिक्रिक ऐसिड (picric acid) कहते हैं, बनाता है।

आर्थो नाइट्रो फिनोल पैरा नाइट्रो फिनोल

2, 4, 6-नाइट्रो फिनोल
(पिक्रिक ऐसिड)

(10) सल्फोनीकरण—सल्फोनीकृत होकर फिनोल आर्थो व पैरा व्युत्पन्न देता है।

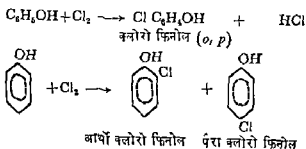
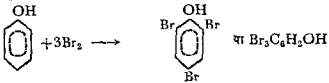
$$C_6H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow o\text{-}HOC_6H_4SO_3H + p\text{-}HOC_6H_4SO_3H$$

आर्थो फिनोल सल्फोनिक ऐसिड पैरा फिनोल सल्फोनिक ऐसिड

(11) हैलोजेनीकरण—(i) क्लोरीन से क्रिया करके फिनोल आर्थो व पैरा क्लोरो फिनोल्स देता है।

$$C_6H_5OH + Cl_2 \longrightarrow Cl\,C_6H_4OH + HCl$$

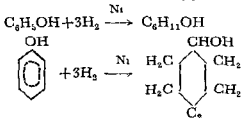
क्लोरो फिनोल (*o*, *p*)

$$C_6H_5OH + Cl_2 \longrightarrow o\text{-}ClC_6H_4OH + p\text{-}ClC_6H_4OH$$

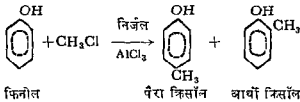
आर्थो क्लोरो फिनोल पैरा क्लोरो फिनोल

(ii) ब्रोमीन युक्त जल से क्रिया करके फिनोल, 2, 4 6-ट्राइब्रोमो फिनोल बनाता है।

2, 4, 6-ट्राइब्रोमो फिनोल

(12) हाइड्रोजनीकरण—160° सें० पर निकल उत्प्रेरक की उपस्थिति म फिनोल हाइड्रोजनीकृत होकर साइक्लो हेक्सानॉल (cyclohexanol) देता है।

$$C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{11}OH$$

OH (बेंजीन वलय) $+ 3H_2 \xrightarrow{Ni}$ CHOH, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, C_2 (वलय)

साइक्लो हेक्सानॉल

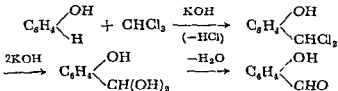
(13) फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया—फिनोल फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया द्वारा मुख्यत पैरा व्युत्पन्न और अल्प मात्रा मे आर्थो व्युत्पन्न देता है।

OH (बेंजीन वलय) $+ CH_3Cl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{निर्जल}}$ OH (वलय, CH_3 पैरा) + OH (वलय, CH_3 आर्थो)

फिनोल पैरा क्रिसॉल आर्थो क्रिसॉल

(14) फॉर्मिलीकरण (Formylation)—

(i) राइमर-टीमान अभिक्रिया (Reimer-Tiemann Reaction)—क्लोरोफॉर्म व क्षार के साथ गर्म करने पर फिनोल, आर्थो व पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जेल्डिहाइड मे परिवर्तित हो जाता है।

$$C_6H_4\langle^{OH}_{H} + CHCl_3 \xrightarrow[(-HCl)]{KOH} C_6H_4\langle^{OH}_{CHCl_2}$$

$$\xrightarrow{2KOH} C_6H_4\langle^{OH}_{CH(OH)_2} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\langle^{OH}_{CHO}$$

आर्थो व पैरा हाइड्रॉक्सी बेन्जेल्डिहाइड

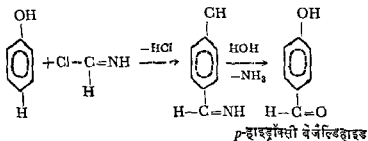
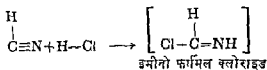
इस प्रकार हम देखते हैं कि बेन्जीन वलय का एक हाइड्रोजन परमाणु एक फार्मिल समूह (—CHO) द्वारा प्रतिस्थापित हो जाता है। इस क्रिया को **फॉर्मिलीकरण** कहते हैं।

(ii) **गाटरमान अभिक्रिया** (Gattermann Reaction)—फिनोल निर्जल ऐलुमिनियम क्लोराइड की उपस्थिति मे HCN तथा HCl के साथ अभिक्रिया कर एक मध्यवर्ती उत्पाद ऐल्डइमीन बनाता है। ऐल्डइमीन जल-अपघटित होकर पैरा हाइड्रॉक्सी-बेंजैल्डिहाइड बनाता है। इस अभिक्रिया मे भी एक हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर एक फार्मिल समूह संयुक्त हो जाता है।

$$H-C\equiv N + H-Cl \longrightarrow \left[Cl-CH=NH \right]$$

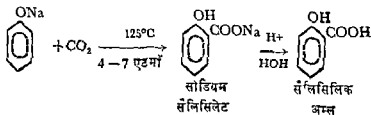
इमीनो फार्मिल क्लोराइड

$$C_6H_5OH + Cl-CH=NH \xrightarrow{-HCl} p\text{-}HO-C_6H_4-CH=NH \xrightarrow[-NH_3]{HOH} p\text{-}HO-C_6H_4-CHO$$

p-हाइड्रॉक्सी बेंजैल्डिहाइड

(15) **कार्बोक्सिलिकरण** (Carboxylation)—जब बेन्जीन वलय मे एक हाइड्रोजन परमाणु के स्थान पर एक कार्बोक्सिल समूह प्रतिस्थापित हो जाता है तो इस क्रिया को **कार्बोक्सिलीकरण** कहते हैं। फिनोल का कार्बोक्सिलीकरण निम्न किसी भी विधि द्वारा किया जा सकता है —

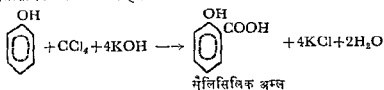
(i) **कोल्बे-श्मिट अभिक्रिया** (Kolbe-Schmidt reaction)—जब सोडियम फीनेट को कार्बन-डाइऑक्साइड के साथ 4-7 वायुमण्डल दाब व 125° सें० पर ऑटोक्लेव मे अभिकृत कराते है तो आर्थो हाइड्रॉक्सी सोडियम बेन्जोएट (या सोडियम सैलिसिलेट) बनता है, जिसके जल-अपघटन से सैलिसिलिक अम्ल बन जाता है।

$$C_6H_5ONa + CO_2 \xrightarrow[4-7 \text{ एटमॉ}]{125°C} o\text{-}HO-C_6H_4-COONa \xrightarrow[HOH]{H^+} o\text{-}HO-C_6H_4-COOH$$

सोडियम सैलिसिलेट — सैलिसिलिक अम्ल

इस क्रिया को कोल्बे श्मिट अभिक्रिया या कोल्बे अभिक्रिया कहते है।

(*ii*) **राइमर टीमान अभिक्रिया**—जब फिनोल की CCl_4 व KOH के साथ अभिक्रिया कराई जाती है तब भी फिनोल का कार्बोक्सिलीकरण हो जाता है और सैलिसिलिक अम्ल बनता है।

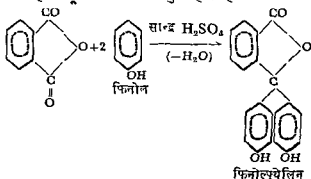
$$C_6H_5OH + CCl_4 + 4KOH \longrightarrow C_6H_4(OH)COOH + 4KCl + 2H_2O$$

सैलिसिलिक अम्ल

(16) **ऑक्सीकरण**—क्षारीय $KMnO_4$ से ऑक्सीकृत होने पर, वलय भंग होकर टार्टरिक ऐसिड, ऑक्सेलिक ऐसिड और CO_2 देती है।

(स) **सघनन अभिक्रियाएँ**

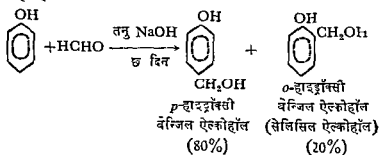
(17) **थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ अभिक्रिया**—अल्प मात्रा मे सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति मे थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ गर्म करने पर फिनोल, फिनोल्फ्थैलिन बनता है जो सूचक के रूप मे प्रयुक्त होता है।

$$C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5OH \xrightarrow[(-H_2O)]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} C_6H_4(CO)OC(C_6H_4OH)_2$$

फिनोल — फिनोल्फ्थैलिन

(18) **फार्मऐल्डिहाइड के साथ अभिक्रिया**—जब फिनोल का फार्मऐल्डिहाइड के 40% जलीय विलयन (फार्मेलिन) से कम ताप तथा तनु अम्ल या क्षार की उपस्थिति मे अभिकृत कराते हैं तो आर्थो एवं पैरा हाइड्रॉक्सी बेंज़िल ऐल्कोहॉल का मिश्रण बनाता है। इस अभिक्रिया को **लेडेरर मानेसे अभिक्रिया** (Lederer Manasse reaction) कहते हैं।

$$C_6H_5OH + HCHO \xrightarrow[\text{छ दिन}]{\text{तनु } NaOH} p\text{-}HOC_6H_4CH_2OH + o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$$

p-हाइड्रॉक्सी बेन्जिल ऐल्कोहॉल (80%)

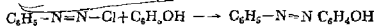
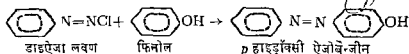
o-हाइड्रॉक्सी बेन्जिल ऐल्कोहॉल (सेलिसिल ऐल्कोहॉल) (20%)

थोडा गर्म करने पर ही ये यौगिक सघनित होकर फिनोल-फॉर्मऐल्डिहाइड रेजिन, जिसे बेकेलाइट कहते है, बनाते हैं। अभिक्रिया की क्रिया-विधि काफी जटिल होती है।

(19) डाइऐजोनियम लवण के साथ अभिक्रिया—डाइऐजोनियम लवण के साथ सघनित होकर फिनोल, एक लाल रजक पदार्थ बनाता है।

$$C_6H_5-N=N-Cl+C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5-N=N\,C_6H_4OH$$

पैरा-हाइड्रॉक्सी ऐजोबेन्जीन (लाल रजक)

$$\bigcirc N=NCl + \bigcirc OH \rightarrow \bigcirc N=N \bigcirc OH$$

डाइऐजा लवण फिनोल p हाइड्रॉक्सी ऐजोबे-जीन

उपयोग—(i) फिनोल एक पूतिरोधी (antiseptic) और रोगाणुनाशी पदार्थ के रूप में प्रयुक्त होता है।

(ii) यह रजक औषधियाँ जैसे सैलोल, सैलिसिलिक ऐसिड ऐस्प्रिन आदि और बैकेलाइट के बनाने में प्रयुक्त होता है।

(iii) यह पिक्रिक ऐसिड के निर्माण में प्रयुक्त होता है जो कि एक विस्फोटक के रूप में काम आता है।

परीक्षण—(i) $FeCl_3$ के उदासीन विलयन के साथ फिनोल का जलीय विलयन एक हल्का बैंगनी रंग देता है।

(ii) सान्द्र H_2SO_4 की कुछ बूंदों की उपस्थिति में फिनोल की कुछ मात्रा को थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ गर्म करके थोडा NaOH विलयन मिलाने से, फिनोल्फ्थेलिन बनने के कारण, गुलाबी रंग प्राप्त होता है।

(iii) एक पार्सिलेन की प्याली में एक ग्राम फिनोल लेकर सान्द्र H_2SO_4 एक की कुछ बूंदें मिला कर $NaNO_2$ के एक या दो क्रिस्टल डालो और अच्छी प्रकार मिलाओ। एक नीला सा रंग प्राप्त होता है। 5 मिली जल मिलाने पर लाल रंग हो जाता है। अधिक मात्रा में NaOH मिलाने से लाल-रंग नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है। यह अभिक्रिया लीबरमान अभिक्रिया (Liebermann's reaction) कहलाती है।

प्रश्न

1. फिनोल के बनाने की विधि, गुण तथा उपयोगों का वर्णन करो। फिनाल और एथिल ऐल्कोहॉल में कैसे विभेद करोगे ?

2. व्यापारिक मात्रा में फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है ? इसके उपयोग

लिखो। फिनोल व एथिल ऐल्कोहॉल के गुणो मे समानता तथा अन्तर बताओ।

3 औद्योगिक मात्रा मे फिनोल कैसे प्राप्त किया जाता है ? इसके गुण तथा उपयोग लिखो।

4 बेन्जीन से फिनोल प्राप्त करने की विधि का विस्तारपूर्वक वर्णन करो। फिनोल की निम्न से क्या क्रिया होती है (*i*) ब्रोमीन युक्त जल (*ii*) सान्द्र HNO_3 व H_2SO_4 का मिश्रण (*iii*) कास्टिक सोडा और (*iv*) ऐसीटिल क्लोराइड ?

5 फिनोल के बनाने की विधि गुण और उपयोग लिखो। फिनोल व एथिल ऐल्कोहॉल मे विभेद करो।

6 (अ) फिनोल की अभिक्रियाओ की एथिल ऐल्कोहॉल की अभिक्रियाओ मे तुलना करो।

(ब) स्पष्ट कीजिए कि एथेनॉल फिनोल से कम अम्लीय है।

(राज० पी०एम०टी० 1976)

7 फिनोल के बनाने की एक विधि और तीन प्रमुख रासायनिक गुणो का वर्णन करो (समीकरणो सहित)।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

8 उचित उदाहरणो सहित निम्नलिखित को स्पष्ट रूप से समझाइए

(*i*) फ्राइडल क्राफ्टस अभिक्रिया (*ii*) फ्रीस पुनर्विन्यास (*iii*) लेडेरर मानसे अभिक्रिया। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी० 1974)

9 (अ) फिनोल से निम्न की अभिक्रिया दीजिए

(*i*) थैलिक ऐनहाइड्राइड (*ii*) तनु नाइट्रिक ऐसिड

(*iii*) जिंक चूर्ण (*iv*) डाइऐजोनियम क्लोराइड

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(ब) रासायनिक विधियो का प्रयोग करते हुए आप निम्न प्रत्येक मिश्रण के अवयवो को कैसे पृथक करेंगे (कोई से दो करें) —

(*i*) फिनोल और नाइट्रोबेंजीन (*ii*) बेन्जीन और फिनोल

(*iii*) फिनोल और ऐनिलीन (*iv*) एथिल ऐल्कोहॉल और फिनोल

10 निम्न पर सक्षिप्त टिप्पणी लिखिए (कोई से चार कीजिए) —

(*i*) राइमर-टीमॉन अभिक्रिया

(*ii*) गाटरमान अभिक्रिया

(*iii*) लीवरमान नाइट्रोसो अभिक्रिया

(*iv*) कोल्बे-स्मिट अभिक्रिया

(*v*) फ्रीस पुनर्विन्यास अभिक्रिया।

11 (अ) कारण देकर समझाइए कि फिनोल अम्लीय होता है जबकि एथिल ऐल्कोहॉल उदासीन। (राज० पी०एम०टी०, 1977)

(ब) एथिल ऐल्काहॉल तथा फिनोल के मध्य आप कैसे विभेद करेंगे ? (राज० पी०एम०टी०, 1978)

(स) समीकरण के साथ समझाइए कि आप बेन्जीन से फिनोल किस प्रकार प्राप्त करेंगे ? (राज० पी०एम०टी०, 1978)

12. निम्न को आप फिनोल से कैसे प्राप्त करोगे :—

(*i*) सैलिसिल ऐल्डिहाइड (*ii*) बेन्जीन

(*iii*) पिक्रिक अम्ल (*iv*) नाइट्रोसोफिनोल

(*v*) सैलिसिलिक अम्ल (*vi*) फिनॉल्फथैलिन

(*vii*) साइक्लोहेक्सेनॉल, (*viii*) फेनिल बेन्जोएट ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

संख्यात्मक प्रश्न
(Numerical Problems)

26

संरचना सम्बन्धी संख्यात्मक प्रश्न

(Numerical Problems based on Structure)

मूलानुपाती सूत्र (Empirical Formula)—मूलानुपाती सूत्र कार्बनिक यौगिक की प्रतिशत रचना के तदनुरूपी होता है अर्थात् यह किसी यौगिक मे उपस्थित तत्वो के परमाणुओ की सख्या का पारस्परिक अनुपात बताता है, लेकिन अणु मे उपस्थित परमाणुओ की यथार्थ सख्या नही बताता। अत मूलानुपाती सूत्र का परिकलन प्रतिशत रचना के ज्ञान से होता है। किसी यौगिक मे उपस्थित तत्वो की प्रतिशत मात्रा निकालने के बाद, उसका मूलानुपाती सूत्र निम्न विधि से परिकलित किया जाता है—

(*i*) प्रत्येक तत्व की प्रतिशतता को उसके परमाणु भार से भाग देकर परमाणुओ का पारस्परिक अनुपात (atomic ratios) निकालते हैं।

(*ii*) इस प्रकार प्राप्त सख्याओ को उसमे से सबसे छोटी सख्या से सबको भाग देते हैं। इससे यौगिक मे विद्यमान विभिन्न तत्वो का पारस्परिक अनुपात ज्ञात हो जाता है।

(*iii*) यदि अनुपातिक सख्याएँ पूर्णांक न हो, तो अब सख्याओ को ऐसी छोटी से छोटी सख्या से गुणा कर देते हैं कि प्रत्येक सख्या पूर्णांक हो जावे। इस प्रकार यौगिक का मूलानुपाती सूत्र उपस्थित तत्वो के प्रतीको के दाईं ओर नीचे उनके अनुपातिक पूर्णांकों को क्रमशः लिखकर, पास-पास रखने से प्राप्त हो जाता है।

उदाहरण 1. किसी कार्बनिक यौगिक, जिसमे C, H, O और N हैं, ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए —

0·21 ग्राम ने दहन पर 0 462 ग्राम CO_2 व 0·1215 ग्राम जल बनाया। 0 104 ग्राम पदार्थ को NaOH विलयन के साथ आसुत करने पर निकली अमोनिया ने $N/20\ H_2SO_4$ के 15 मिली व्यय किए। मूलानुपाती सूत्र का परिकलन करो

$$\text{C की प्रतिशतता} = \frac{12}{44} \times \frac{CO_2 \text{ का भार}}{\text{पदार्थ की मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{12}{44} \times \frac{0\ 462}{0\ 21} \times 100$$

$$= 60$$

$$\text{H की प्रतिशतता} = \frac{2}{18} \times \frac{\text{जल का भार}}{\text{पदार्थ की मात्रा}} \times 100$$

$$= \frac{2}{18} \times \frac{0.1215}{0.21} \times 100$$

$$= 6.43$$

प्रयुक्त अम्ल का आयतन $= 15$ मिली $\frac{N}{20}$ सान्द्रता का

$$\equiv \frac{15}{20} \text{ मिली N सान्द्रता का}$$

$$\therefore \quad \text{N की प्रतिशतता} = \frac{1.4 \times V}{W} = \frac{1.4 \times \frac{15}{20}}{0.104} = 10.09$$

जहा V = नॉर्मल अम्ल का प्रयुक्त आयतन

और W = कार्बनिक पदार्थ की मात्रा

$\therefore$ ऑक्सीजन की प्रतिशतता $= 100 - [60 + 6.43 + 10.09]$

$= 23.48$

तत्व	प्रतिशत रचना	परमाणु भार	सापेक्षिक परमाणु संख्या	सरलानुपात
कार्बन	60.00	12	$\frac{60}{12} = 5.00$	$\frac{5.00}{0.72} = 7$
हाइड्रोजन	6.43	1	$\frac{6.43}{1} = 6.43$	$\frac{6.43}{0.72} = 9$
नाइट्रोजन	10.09	14	$\frac{10.09}{14} = 0.72$	$\frac{0.72}{0.72} = 1$
ऑक्सीजन	23.48	16	$\frac{23.48}{16} = 1.46$	$\frac{1.46}{0.72} = 2$

$\therefore$ मूलानुपाती सूत्र $= C_7H_9NO_2$

आण्विक सूत्र (Molecular Formula)—किसी पदार्थ (तत्व या यौगिक) का आण्विक सूत्र वह सूत्र है जो उसके एक अणु मे उपस्थित प्रत्येक तत्व की वास्तविक परमाणु संख्या बताता है। यह या तो मूलानुपाती सूत्र ही होता है या इसका ऊँचा गुणज (higher multiple) होता है।

अत आणविक सूत्र = (मूलानुपाती सूत्र)n

जहा n एक सरल पूर्णांक है।

$$n = \frac{\text{अणुभार}}{\text{मूलानुपाती सूत्र भार}}$$

अत. स्पष्ट है कि मूलानुपाती सूत्र से आणविक सूत्र निकालने के लिए यौगिक का अणु भार (Molecular Weight) जानना आवश्यक है। कार्बनिक यौगिको का 'अणुभार निम्नाकित विधिया से निर्धारित किया जाता है

अणुभार निर्धारण (Determination of Molecular Weight)—

(अ) वाष्पशील कार्बनिक पदार्थो के लिए
 (1) विक्टर मेयर की विधि

(ब) अवाष्पशील कार्बनिक पदार्थों के लिए
 (1) क्वथनाक-मापी विधि (Ebullioscopic Method)
 (2) हिमाक-मापी विधि (Cryoscopic Method)

(स) कार्बनिक क्षारो के लिए

(द) कार्बनिक अम्लो के लिए

(अ) **विक्टर मेयर विधि**—इस विधि का वर्णन पिछली कक्षाओ मे किया जा चुका है। अत यहा अन्य विधियो का वर्णन ही किया गया है।

(ब) **अवाश्पशील यौगिको के अणुभार** (1) क्वथनाक-मापी विधि (*Ebullioscopic Method*) एव (2) हिमाक मापी विधि (*Cryoscopic Method*) से ज्ञात करते है। दोनो विधियो मे इस बात का लाभ उठाया जाता है कि अधिकाश कार्बनिक यौगिक कुछ ही विलायको मे विलेय हो जाते हैं। दोनो विधिया तनु विलयनो मे लागू होती है।

यह स्थापित किया जा चुका है कि ज्ञात मात्रा वाले विलेय और विलायक के विलयन के लिए हिमाक अवनमन (Depression of Freezing Point) और क्वथनाक उन्नयन (*Elevation of Boiling Point*) दोनो ही विलेय के अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते है।

(*i*) यदि w ग्राम विलेय W ग्राम विलायक मे घोलने पर हिमाक t° सें० आए और विशुद्ध विलयन का हिमाक t' सें० हो, तो

$$t - t' = \Delta t \text{ (हिमाक अवनमन)} = \frac{Kw}{mW}$$

जहा m = विलेय का अणुभार और K = विलायक का हिमाक अवनमन स्थिराक (Cryoscopic Depression Constant) (1 ग्राम विलायक के लिए)

(ii) यदि किसी विलायक का क्वथनाक t° सें० से, उसके W ग्राम मे w ग्राम विलेय घोलने पर t'° सें० हो जाए, तो

$$\text{क्वथनाक उन्नयन} = t' - t = \Delta t = \frac{Kw}{mW}$$

जहा m = विलेय का अणुभार

और K = विलयन का क्वथनाक उन्नयन स्थिराक (Ebullioscopic Elevation Constant) (1 ग्राम विलायक के लिए)।

हिमाक मापी और क्वथनाक-मापी विधियो का विस्तार मे वणन तुम किसी भी भौतिक रसायन की पुस्तक मे देख सकते हो। हम यहा पर इन पर आधारित गणनाओ की ही चर्चा करेंगे।

उदाहरण 2 1 65 ग्राम पदाथ 50 ग्राम जल (K = 1 9) मे घोला गया जिसने 2 01° सें० हिमाक अवनमन दिया। पदाथ का अणुभार ज्ञात करो। (K का मान 1000 ग्राम जल के लिए है)।

यहा $w = 1\ 65$ ग्राम, $W = 50$ ग्राम, $K = 1\ 9$, $\Delta t = 2\ 01$

$$\text{अणुभार } m = \frac{1000 \times K \times w}{\Delta t \times W}$$

$$m = \frac{1000 \times 19 \times 1\ 65}{2\ 01 \times 50}$$

$$= 31\ 2$$

अत पदार्थ का अणुभार 31 2 है।

उदाहरण 3 1 7675 ग्राम यौगिक ने 25 ग्राम ऐसीटोन में घोलने के बाद 56 86° सें० क्वथनाक दिया, जबकि विशुद्ध ऐसीटोन का क्वथनाक उसी वायु दाब पर 56 38° सें० है। यौगिक का अणुभार ज्ञात करो।

ऐसीटोन का क्व० उ० स्थि० 1 67 है (1000 ग्राम विलायक के लिए)।

यहाँ $w = 1\ 7675$ ग्राम, $W = 25$ ग्राम

$\Delta t = 56\ 86 - 56\ 38 = 0\ 48°C$

$K = 1\ 67$

$$\therefore \text{अणुभार, } m = \frac{1000 \times K \times w}{\Delta t \times W}$$

$$= \frac{1000 \times 1\ 67 \times 1\ 7675}{0\ 48 \times 25}$$

$$= 246$$

(स) कार्बनिक अम्ल और बेसों के आणविक भार निकालना (Determination of molecular weight of organic acids and bases)—

(1) **आयतनी विधि (Volumetric Method)**—इस विधि में अम्ल या बेस की ज्ञात मात्रा जल अथवा ऐल्कोहॉल में घोली जाती है और निश्चित आयतन तक विलयन तैयार किया जाता है। तब अम्ल या बेस का क्रमश: प्रामाणिक (standard) क्षार या अम्ल से फिनोल्फ्थेलिन सूचक के द्वारा अनुमापन किया जाता है और आणविक भार निम्न प्रकार निर्धारित किया जाता है :

माना कि w ग्राम अम्ल V मिली N क्षार को उदासीन करता है।

∵ V मिली N क्षार उदासीन होता है w ग्राम अम्ल से

∴ *1000 मिली N क्षार उदासीन होगा* $\frac{w}{V} \times 1000$ ग्राम अम्ल से

∴ $$\text{अम्ल का तुल्यांकी भार} = \frac{w \times 1000}{V}$$

यदि अम्ल की क्षारकता n है तो,

$$\text{आणविक भार} = \text{तुल्यांकी भार} \times \text{क्षारकता}$$
$$= \frac{w \times 1000}{V} \times n$$

यही सूत्र कार्बनिक बेस का आणविक भार के निर्धारण में भी काम आता है। उस समय n = बेस की अम्लता, w = बेस का भार और V = नॉर्मल अम्ल का मिली लिटर में वह आयतन जो w ग्राम बेस को उदासीन कर सके।

(2) **भारात्मक विधि (Gravimetric Method)**

यदि अम्ल की क्षारकता व बेस की अम्लता ज्ञात हो, तो अम्ल और बेस के आणविक भार क्रमश: रजत लवण (silver salt) तथा प्लैटिनीक्लोराइड (platinichloride) विधियों से ज्ञात करते हैं।

(*i*) **कार्बनिक अम्लों के लिए रजत लवण विधि**—इस विधि में कार्बनिक अम्ल को अमोनिया के आधिक्य के साथ अभिकृत कराते हैं। अम्ल के अमोनियम लवण के विलयन से अप्रयुक्त अमोनिया उबालकर अलग कर दी जाती है। तब विलयन $AgNO_3$ के पर्याप्त विलयन से अभिकृत किया जाता है ताकि पूरा अवक्षेपण हो जाए। अम्ल के रजत लवण को छान लिया जाता है और $AgNO_3$ से मुक्त करने के लिए धोकर सुखा लिया जाता है। लवण की ज्ञात मात्रा W_1 को ज्वलित करके अवशिष्ट रजत की मात्रा W_2 ज्ञात कर ली जाती है।

माना कि कार्बनिक अम्ल का एक तुल्यांक RCOOH से सूचित किया जाता है और इसका तुल्यांकी भार E है। जब अम्ल रजत लवण RCOOAg में बदल

जाता है, तो हाइड्रोजन परमाणु (परमाणु भार=1) रजत परमाणु (परमाणु भार =108) में विस्थापित हो जाता है।

∴ रजत लवण का तुल्यांकी भार=E−1+108

$$=E+107$$

अब ∴ $\frac{\text{रजत लवण की मात्रा}}{\text{रजत की मात्रा}}=\frac{\text{रजत लवण का तुल्यांकी भार}}{\text{रजत का तुल्यांकी भार}}$

$$=\frac{E+107}{108}$$

$$\text{तुल्यांकी भार } (E)=\left(\frac{\text{रजत लवण की मात्रा}}{\text{रजत की मात्रा}}\times 108\right)-107$$

तथा आणविक भार = E × अम्ल की क्षारकता

कुछ रजत लवण अस्थिर होते है और ज्वलित होने पर विस्टोफित हो जाते हैं, जैसे रजत ऑक्सेलेट। अतः वहाँ Ba या Ca के लवण प्रयोग किए जाते है।

(ii) प्लैटिनीक्लोराइड या क्लोरोप्लैटिनेट विधि (कार्बनिक बेसों के लिए)
(Platinichloride or Chloroplatinate method for Organic bases)—

इस विधि में कार्बनिक बेस के HCl के विलयन में प्लैटिनिक क्लोराइड से अभिकृत किया जाता है अर्थात् क्लोरोप्लैटिनिक अम्ल से अभिकृत किया जाता है: कार्बनिक बेस स्थिर, अल्प विलय क्रिस्टलीय प्लैटिनीक्लाराइड अथवा क्लोरोप्लैनीनेट द्विलवण (double salt) बनाता है। यह छान लिया जाता है, H_2PtCl_6 और HCl के संदूषण (contamination) में मुक्त करने के लिए उसे धोया जाता है और सावधानीपूर्वक सुखा लिया जाता है।

यदि एक-आम्लिक बेस का एक अणु B हो तो प्लैटिनीक्लोराइड का आणविक सूत्र $B_2H_2PtCl_6$ होगा। यदि बेस द्विआम्लिक हो, तो प्लैटिनीक्लोराइड का सूत्र $B_2(H_2PtCl_6)_2$ और यदि बेस की अम्लता 3 है तो प्लैटिनीक्लोराइड का सूत्र $B_2(H_2PtCl_6)_3$ होगा। क्रिस्टलीय लवण ज्वलन पर Pt का अवशेष छोड़ता है। अतः बेस का अणुभार निम्न विधि से ज्ञात किया जाता है:

माना कि एक आम्लिक बेस के क्लोरोप्लेटिनेट लवण की मात्रा = x ग्राम

ज्वलन पर अवशिष्ट प्लैटिनम की मात्रा = y ग्राम

∵ y ग्राम Pt प्राप्त होता है x ग्राम प्लैटिनीक्लोराइड से

∴ 195 ग्राम Pt प्राप्त होगा $\frac{x}{y}\times 195$,, ,,

अतः क्लोरोप्लैटिनेट का अणु भार $=\frac{x}{y}\times 195$,,

लेकिन सूत्रानुसार उसका अणुभार $=2\times$ बेस का अणुभार $+2\times$ हाइड्रोजन का परमाणु भार $+$ Pt का परमाणु भार $+6\times$ क्लोरीन का परमाणु भार

$$=2\times B \text{ का अणु भार } +2+195+213$$
$$=2\times B \text{ का अणु भार } +410$$

$$\therefore \quad 2\times B \text{ का अणुभार} +410=\frac{x}{y}\times 195$$

या एक-आम्लिक बेस का अणु भार $=\frac{1}{2}\left(\frac{x}{y}\times 195-410\right)$

ठीक इसी प्रकार द्विआम्लिक और त्रिआम्लिक बेसो के अणु भार की भी गणना की जा सकती है।

अन्त मे यदि बेस की अम्लता n हो, तो

$$\text{बेस का अणु भार}=\frac{n}{2}\left(\frac{x}{y}\times 195-410\right)$$

आणविक सूत्र का निकालना (Determination of Molecular Formula)—यौगिक का आणविक सूत्र निर्धारण के पूर्व दो बातें जानना आवश्यक है, प्रथम मूलानुपाती सूत्र और द्वितीय अणु भार। दोनो के निर्धारण की विधिया वर्णन की जा चुकी है। अब अणुसूत्र निर्धारण के लिए इस प्रकार बढते है :—

(1) मूलानुपाती सूत्र के भार का अणु भार मे भाग दो और निकटतम पूर्णांक (n) ज्ञात करो। जहा

$$n=\frac{\text{अणु भार}}{\text{मूलानुपाती सूत्र का भार}}$$

फिर आणविक सूत्र निम्न सम्बन्ध से ज्ञात करो :

आणविक सूत्र $=$(मूलानुपाती सूत्र)n

उदाहरण 4 आणविक भार निर्धारण मे 0.1510 ग्राम पदार्थ ने वाष्पीकरण पर 33 8 मिली वायु 25° सें० और 745 मिमी पारद बैरोमीट्रिक दाब पर जल के ऊपर विस्थापित की। इसने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए.

C=39 98%, H=6 72%, O=53·30%। इसका मूलानुपाती और आणविक सूत्र ज्ञात करो। (25° सें० पर जल वाष्प दाब =24 मिमी, परमाणु भार. C = 12, H = 1, O = 16)

(अ) मूलानुपाती सूत्र—

सापेक्षिक परमाणु सख्या $\left(\frac{\text{प्रतिशत मात्रा}}{\text{परमाणु भार}}\right)$

$$C=\frac{39\ 98}{12}; \qquad H=\frac{6{\cdot}72}{1}; \qquad O=\frac{53{\cdot}3}{16}$$
$$=3{\cdot}33 \qquad\qquad =6{\cdot}72 \qquad\qquad =3{\cdot}33$$

और सरलानुपात$\left(=\frac{\text{सापेक्षिक परमाणु संख्या}}{\text{अल्पतम परमाणु संख्या}}\right)$

$$C=\frac{3{\cdot}33}{3{\cdot}33}=1,\qquad H=\frac{6{\cdot}72}{3{\cdot}33}=2;\qquad O=\frac{3{\cdot}33}{3{\cdot}33}=1$$

∴ मूलानुपाती सूत्र $=CH_2O$

एन॰टी॰पी॰ पर विस्थापित वायु के आयतन का परिकलन—

$$\because \quad \frac{PV}{T}=\frac{P'V'}{T'}$$

$$\therefore \quad \frac{760\times V'}{273}=\frac{(745-24)\times 33{\cdot}8}{(273+25)}$$

या $$=\frac{721\times 33{\cdot}8\times 273}{298\times 760}=29{\cdot}38 \text{ मिली}$$

29 38 मिली हाइड्रोजन का भार

$$=29{\cdot}38\times 0{\cdot}00009 \text{ ग्राम}$$

∴ यौगिक का वा॰घ॰ $=\dfrac{\text{यौगिक का भार}}{\text{वाष्प के तुल्य आयतन की हाइड्रोजन का भार}}$

$$=\frac{0{\cdot}1510}{29{\cdot}38\times 0{\cdot}00009}$$

अणुभार $=2\times$ वा॰ घ॰

$$=\frac{2\times 0{\cdot}1510}{29{\cdot}38\times 0{\cdot}00009}$$

$$=114{\cdot}2$$

किन्तु मूलानुपाती सूत्र (CH_2O) का भार $=12+2+16=30$

∴ $n=\dfrac{\text{अणु भार}}{\text{मूला॰ सूत्र भार}}=\dfrac{114{\cdot}2}{30}=4$ लगभग

अतः आणविक सूत्र $=(CH_2O)n=(CH_2O)_4$ या $C_4H_8O_4$

उदाहरण 5. 0 2 ग्राम एक-क्षारकी कार्बनिक अम्ल के दहन पर 0·505 ग्राम CO_2 और 0·0892 ग्राम H_2O दिया। 0 183 ग्राम ने 15 मिली N/10 NaOH को उदासीन किया। अम्ल का अणु भार और आणविक सूत्र निकालो।

$$C \text{ की प्रतिशतता}=\frac{12}{44}\times\frac{0{\cdot}505}{0{\cdot}2}\times 100$$

$$=68{\cdot}86$$

$$H \text{ की प्रतिशतता}=\frac{2}{18}\times\frac{0{\cdot}0892}{0{\cdot}2}\times 100$$

$$=4{\cdot}95$$

$$\therefore \quad O \text{ की प्रतिशतता}=100-(68{\cdot}86+4{\cdot}95)=26{\cdot}19$$

मूलानुपाती सूत्र :

तत्व	%रचना	परमाणु भार	सापेक्षिक परमाणु भार	सरलानुपात
C	68 86	12	5·74	$\frac{5·74}{1·64}=3\,5$
H	4 95	1	4 95	$\frac{4·5}{1\,64}=3·0$
O	26 19	16	1 64	$\frac{1·64}{1\,64}=1$

अत. C, H और O मे अनुपात 3·5 : 3 : 1 या 7 6 : 2 है।

∴ मूलानुपाती सूत्र $= C_7H_6O_2$

अब 15 मिली $\frac{N}{10}$ NaOH ≡ 15 मिली $\frac{N}{10}$ अम्ल

≡ 1·5 मिली N अम्ल

∵ 1·5 मिली N अम्ल मे 0 183 ग्राम अम्ल है

∴ 1000 मिली N अम्ल मे $\frac{0\,183}{15}\times 1000$

= 122 ग्राम अम्ल होगा

अतः अम्ल का तुल्यांकी भार = 122

और अणु भार = तु॰ भार × क्षारकता

= 122 × 1

= 122

एवं आणविक सूत्र = (मूलानुपाती सूत्र)n

जहाकि $n = \frac{\text{अणुभार}}{\text{मूला॰ सू॰ भार}}$

$= \frac{122}{84+6+32}$

= 1.

∴ अतः आणविक सूत्र और मूलानुपाती सूत्र समान है अर्थात् $C_7H_6O_2$ हैं।

उदाहरण 6. 0·236 ग्राम द्वि-क्षारकी कार्बनिक अम्ल ने दहन पर 0 352 ग्राम CO_2 व 0·108 ग्राम जल दिया। इसके 0 5 ग्राम रजत लवण ने सावधानीपूर्वक ज्वलन पर 0·32 ग्राम रजत दी। आणविक सूत्र बताओ। [Ag का प॰ भार = 108]

$$C \text{ की प्रतिशतता} = \frac{12}{44} \times \frac{0\ 352}{0\ 236} \times 100$$
$$= 40\ 67$$
$$H \text{ की प्रतिशतता} = \frac{2}{18} \times \frac{0\ 108}{0\ 236} \times 100$$
$$= 5\ 08$$
$$O \text{ की प्रतिशतता} = 100 - (40\ 67 + 5\ 08)$$
$$= 54\ 25$$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$C = \frac{40\ 67}{12}, \quad H = \frac{5\ 08}{1}, \quad O = \frac{54\ 25}{16}$$
$$= 3\ 39 \qquad = 5\ 08 \qquad = 3\ 39$$

तत्वों का सरलानुपात—

$$C = \frac{3\ 39}{3\ 39}, \quad H = \frac{5\ 08}{3\ 39}, \quad O = \frac{3\ 39}{3\ 39}$$
$$= 1 \qquad = 1\ 5 \qquad = 1$$

अत C H O = 1 1 5 1 अथवा 2 3 2

मूलानुपाती सूत्र $C_2H_3O_2$

$$\text{अब अम्ल का तुल्यांकी भार} = \left(\frac{0\ 50}{0\ 32} \times 108\right) - 108 + 1$$
$$= 61\ 7$$

$\therefore$ अणु भार = क्षारकता × तुल्यांकी भार

$$= 2 \times 61\ 7$$
$$= 123\ 4$$

और मूलानुपाती सूत्र का भार = 24 + 3 + 32 = 59

$\therefore$ n = अणु भार/मूला० सूत्र का भार

$$= \frac{123\ 4}{59}$$
$$= 2 \text{ लगभग}$$

$\therefore$ आणविक सूत्र = (मूला०सूत्र)n

$$= (C_2H_3O_2)_2$$
$$= C_4H_6O_4$$

अतः द्विक्षारकी अम्ल का आणविक सूत्र $C_4H_6O_4$ है।

उदाहरण 7 एक एक-आम्लिक कार्बनिक बेस ने विश्लेषण पर $C = 77\ 42\%$, $H = 7\ 53\%$ और $N = 15\ 05\%$ दी। 0 298 ग्राम प्लैटिनीक्लोराइड के ज्वलन पर 0 0975 ग्राम Pt अवशेष रहा। आणविक सूत्र का परिकलन करो।

प्रतिशत रचना से मूलानुपाती सूत्र C_6H_7N आता है। बेस का अणुभार (B) प्लैटिनीक्लोराइड से सम्बन्धित आँकडो से परिकलित करते हैं।

$$\frac{\text{प्लैटिनीक्लोराइड की मात्रा}}{\text{प्लैटिनम की मात्रा}} = \frac{\text{लैटिनीक्लोराइड का अणु भार}}{\text{Pt का परमाणु भार}}$$

या $B = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{x \times 195}{y}\right) - 410\right]$, जहा B बेस का अणु भार है।

$$\therefore \quad B = \left(\frac{0.298 \times 195}{2 \times 0.0975} - 205\right)$$

$$= 93$$

∴ बेस का अणु भार $= 93$

लेकिन यह मूलानुपाती सूत्र भार $(= 72 + 7 + 14 = 93)$ के भी तुल्य है। अत: पदार्थ का आणविक सूत्र C_6H_7N है।

संरचनात्मक सूत्र (Structural Formula)

किसी यौगिक के अणु का यह सूत्र सही चित्रण करता है। यह सूचित करता है कि अणु मे विभिन्न परमाणु या उनके वर्ग किस प्रकार एक-दूसरे से जुड़े है।

आणविक मूत्र निर्धारण के बाद दूसरे कदम 'सरचनात्मक सूत्र' ज्ञात करना होता है। यह तभी सम्भव होता है, जबकि इसकी कुछ प्रारूपिक रासायनिक अभिक्रियाओ का अध्ययन हो। विद्यार्थी रासायनिक यौगिको के सभी वर्गों (Classes) की प्रारूपिक अभिक्रियाओ (Typical Reactions) का अध्ययन कर चुके हैं, अत: इन्हे भली-भाति समझ सकेंगे। नीचे समझाने के लिए कुछ उदाहरण दिए जाते है।

उदाहरण 8. C, H, O युक्त एक कार्बनिक यौगिक ने निम्न परिणाम दिए:—

(अ) 0 3696 ग्राम. यौगिक ने दहन पर 0.5422 ग्राम CO_2 व 0.2168 ग्राम जल दिया।

(ब) वा० घ० 15 था।

(स) यौगिक और इसका ऑक्सीकृत उत्पाद, दोनों ही अमोनिया युक्त $AgNO_3$ के विलयन को अपचित करते है। यौगिक का आणविक सूत्र और नाम बताओ।

$$C = \frac{0.5422}{0.3696} \times \frac{12}{44} \times 100 = 40\%$$

$$H = \frac{2}{18} \times \frac{0.2168}{0.3696} \times 100 = 6.51\%$$

$$\therefore \quad O = 100 - (40 + 6.51) = 53.49\%$$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$C=\frac{40\ 0}{12},\quad H=\frac{6\ 51}{1},\quad O=\frac{53\ 49}{16}$$

$$=3\ 33 \qquad =6\ 51 \qquad =3\ 34$$

तत्वो का सरलानुपात—

$$C=\frac{3\ 33}{3\ 33} \quad H=\frac{6\ 51}{3\ 33},\quad O=\frac{3\ 34}{3\ 33}$$

$$=1 \qquad =1\ 97 \text{ or } 2 \qquad =1$$

मूलानुपाती सूत्र $=CH_2O$

इसका अणु भार $=2\times$ वा० घ०

$=2\times 15=\ 0$

चूंकि यही पदार्थ का मूलानुपाती सूत्र भार $(12+2+16=30)$ भी है।

आणविक सूत्र $=CH_2O$

कार्बन की चार संयोजकता का ध्यान मे रखते हुए यौगिक का एक ही सूत्र, HCHO सम्भव है जो कि फॉर्मऐल्डिहाइड है। इसका उपचयन उत्पाद HCOOH, फॉर्मिक अम्ल है। दोनो ही अमोनियामय $AgNO_3$ विलयन (टौलन अभिकमक) (Tollen's Reagent) को अपचित करते हैं।

उदाहरण 9 0 1793 ग्राम कार्बनिक यौगिक ने पूर्ण दहन पर (अ) 0 4077 ग्राम CO_2 (ब) 0 167 ग्राम जल दिया।

वा० घ० 29 था। यौगिक का आणविक सूत्र ज्ञात करो।

द्रव ने $NaHSO_3$ के साथ हिलाने पर एक क्रिस्टलीय बाइसल्फाइट यौगिक दिया, लेकिन फलिंग विलयन के साथ गर्म करने पर Cu_2O का लाल अवक्षेप नहीं दिया। सम्भवी यौगिक क्या है? $(C=12\ \ O=16\ \ H=1)$

$$C=\frac{12}{44}\times\frac{0\ 4077}{0\ 1793}\times 100$$

$$=62\ 0$$

$$H=\frac{2}{18}\times\frac{0\ 167}{0\ 1793}\times 100$$

$$=10\ 35$$

$$O=100-(62\ 0+10\ 35)$$

$$=27\ 65$$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$C=\frac{62\ 0}{12},\quad H=\frac{10\ 35}{1}\quad O=\frac{27\ 65}{16}$$

तत्वो का अनुपात—

$$C=\frac{5\ 17}{1\ 73},\quad H=\frac{10\ 35}{1\ 73},\quad O=\frac{1\ 73}{1\ 73}$$
$$=3 \qquad =6 \qquad =1$$

मूलानुपाती सूत्र $= C_3H_6O$

एव अणु भार $= 2 \times$ वा० घ० $= 2 \times 29 = 58$

अब मूलानुपाती सूत्र भार $= 36+6+16$

$= 58 =$ अणुभार

आणविक सूत्र $= C_3H_6O$

सरचना सूत्र—द्रव $NaHSO_3$ के साथ हिलाने पर क्रिस्टलीय बाइसल्फाइट यौगिक देता है, अर्थात इसमे एक कार्बोनिल मूलक ($>C=O$) है अत: या तो यह C_2H_5CHO प्रोपेनैल हो सकता है या $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ ऐसीटोन। चूंकि यह फेलिंग विलयन को अपचित नही करता है, अत ऐल्डिहाइड नही हो सकता है। इसलिए कार्बनिक द्रव ऐसीटोन, CH_3COCH_3 है।

उदाहरण 10 एक पदार्थ (अणु भार 46) की प्रतिशत रचना $C=52\ 2\%$, $H=13\%$, $O=34\ 8\%$ है। यह Na या PCl_5 के प्रति कोई क्रिया नही दिखाता है। पदार्थ का अभिनिर्धारण करो।

मूलानुपाती सूत्र—

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$C=\frac{52\ 2}{12},\ H=\frac{13\ 0}{1},\ O=\frac{34\ 8}{16}$$
$$=4\ 35 \qquad =13\ 0 \qquad =2\ 175$$

सरलानुपात—

$$C=\frac{4\ 35}{2\ 175},\ H=\frac{13\ 0}{2\ 175},\ O=\frac{2\ 175}{2\ 175}$$
$$=2 \qquad =6 \qquad =1$$

मूलानुपाती सूत्र $= C_2H_6O$

मूलानुपाती सूत्र भार $= 2\times12+6\times1+1\times16=46$

यौगिक का अणु भार $=46=$ मूलानुपाती सूत्र भार

आणविक सूत्र $=$ मूलानुपाती सूत्र $= C_2H_6O$

संरचना सूत्र—दो सम्भव हे .

(*i*) C_2H_5OH (एथिल ऐल्कोहॉल)

(*ii*) CH_3-O-CH_3 (डाइमेथिल ईथर)

चूकि यौगिक Na और PCl_5 से अभिक्रिया नही करता है, अतः $-OH$ वर्ग (*group*) नही रखता है। इसलिए सम्भव यौगिक डाइमेथिल ईथर, CH_3OCH_3 ही है।

उदाहरण 11 एक पीले कार्बनिक द्रव ने विश्लेषण पर निम्नांकित आकड़े दिये :—

(अ) 0 369 ग्राम द्रव ने दहन पर 0 792 ग्राम CO_2 एवं 0·135 ग्राम जल दिया।

(ब) ड्यूमा विधि से नाइट्रोजन का आकलन करने पर 11·4% नाइट्रोजन निकली।

(स) 0 135 ग्राम द्रव ने 27° सें० व 743·5 मिली दाब पर विक्टर मेयर उपकरण मे 28·5 मिली आर्द्र वायु विस्थापित की।

(द) टिन और HCl से अपचित होने पर एक दूसरा द्रव दिया, जिसे $CHCl_3$ और ऐल्कोहॉली KOH विलयन के साथ गर्म करने पर विषाक्त दुर्गन्धित गैस निकली।

आणविक सूत्र बताओ और सम्भव यौगिक का नाम बताओ।

(27° सें० पर जल वाष्प दाब=23·5 मिमी; C=12, H=1, N=14, O=16) (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1970)

$$C=\frac{12}{44}\times\frac{0.792}{0.369}\times100$$

$$=58.54\%$$

$$H=\frac{2}{18}\times\frac{0.135}{0.369}\times100$$

$$=4.06.$$

N (जैसा दिया हुआ है)=11·40

$$\therefore O=100-(58.54+4.06+11.40)=26.00$$

सापेक्षिक परमाणु संख्या—

$$C=\frac{58.54}{12};\ H=\frac{4.06}{1};\ N=\frac{11.4}{14};\ O=\frac{26}{16}$$

$$=4.88 \quad =4.06 \quad =0.81 \quad =1.62$$

तत्वों का सरलानुपात—

$$C=\frac{4.88}{0.81},\ H=\frac{4.06}{0.81};\ N=\frac{0.81}{0.81};\ O=\frac{1.62}{0.81}$$
$$=6 \qquad =5 \qquad =1 \qquad =2$$

∵ मूलानुपाती सूत्र $C_6H_5NO_2$

वाष्प घनत्व—चूँकि 0·135 ग्राम द्रव की वाष्प 28 5 मिली आर्द्र वायु 27° सें० व 743 5 मिमी दाब पर विस्थापित करती है, इसलिए एन०टी०पी० पर आयतन,

$$V=\frac{(743.5-23.5)\times 28.5\times 273}{(273+27)\times 760}$$
$$=\frac{720.0\times 28.5\times 273}{300\times 760}$$
$$=24.57 \text{ मिली}$$
$$\text{वा०घ०}=\frac{0.135}{24.57\times 0.00009}$$

और अणु भार $=2\times$ वा०घ०

$$=\frac{2\times 0.135}{24.57\times 0.00009}$$
$$=122.10$$

मूलानुपाती सूत्र भार $=12\times 6+5\times 1+14\times 1+16\times 2$

$$=123$$

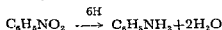
मूलानुपाती सूत्र भार और अणु भार लगभग बराबर है।

आणविक सूत्र = मूलानुपाती सूत्र

$$=C_6H_5NO_2$$

सरचना सूत्र—चूंकि अपचित उत्पाद क्लोरोफॉर्म एव ऐल्कोहॉली KOH के साथ दुर्गन्ध देता है, अत. अपचित उत्पाद एक ऐमीन, ऐनिलीन होनी चाहिए और मूल यौगिक नाइट्रोबेंजीन। अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार से निरूपित की जा सकती है :

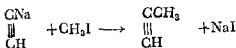
$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{6H} C_6H_5NH_2+2H_2O$$

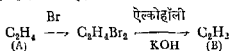
$$C_6H_5NH_2+3KOH+CHCl_3 \longrightarrow C_6H_5NC+3KCl+3H_2O$$

फेनिल आइसो-
साइआनाइड

उदाहरण 12. एक शुद्ध हाइड्रोकार्बन A, ब्रोमीनीकरण करने पर डाइब्रोमो यौगिक देता है जिसके ऐल्कोहॉली कॉस्टिक पोटाश से क्रिया करने पर

हाइड्रोकार्बन B मिलता है। B के सोडियम यौगिक का आयोडो मेथेन से क्रिया करने पर एक यौगिक C (C_3H_4) मिलता है। (A), (B) तथा (C) के संरचनात्मक सूत्र एवं रासायनिक अभिक्रियाएँ दीजिए।

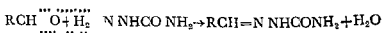
चूँकि हाइड्रोकार्बन (B), सोडियम व्युत्पन्न देता है, अत: यह अम्लीय हाइड्रोजन रखने वाला हाइड्रोकार्बन होना चाहिए। इस हाइड्रोकार्बन का सोडियम व्युत्पन्न, आयोडो मेथेन से अभिक्रिया कर C_3H_4 देता है, अत. B, $CH\equiv CH$ (ऐसीटिलीन) होगा।

$$\begin{matrix} CNa \\ ||| \\ CH \end{matrix} + CH_3I \longrightarrow \begin{matrix} CCH_3 \\ ||| \\ CH \end{matrix} + NaI$$

अब यौगिक B (ऐसीटिलीन), A के डाइब्रोमो व्युत्पन्न पर ऐल्कोहॉली KOH की क्रिया से बनता है। अत. A एथिलीन ($CH_2=CH_2$) और डाइब्रोमो व्युत्पन्न $C_2H_4Br_2$ होना चाहिए।

$$\underset{(A)}{C_2H_4} \xrightarrow{Br} C_2H_4Br_2 \xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} \underset{(B)}{C_2H_2}$$

उदाहरण 13. एक कार्बनिक द्रव जो टौलन अभिकर्मक को अपचित करता है, एक सेमीकार्बाजोन बनाता है जिसमें 36 47% नाइट्रोजन है। पदार्थ क्या है? (सेमीकार्बाजाइड का सूत्र $NH_2NHCONH_2$ है।)

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

चूंकि कार्बनिक द्रव टौलन अभिकर्मक को अपचित करता है, अत. वह एक ऐल्डिहाइड है। माना कि इसका सूत्र RCHO है। इसकी सेमीकार्बाजाइड से क्रिया निम्न प्रकार होगी --

$$RCH\,O + H_2\,N\,NHCO\,NH_2 \rightarrow RCH=N\,NHCONH_2 + H_2O$$

सेमीकार्बाज़ोन का अणु भार $= x+86$

जहा x, R का अणुभार है।

$(x+86)$ भार भाग सेमीकार्बाजाइड में 42 भार भाग N है

100 भार भाग सेमीकार्बाजाइड में $\frac{42 \times 100}{(x+86)}$ भार भाग N है

प्रश्न में दिए गए आकड़ो के अनुसार,

$$\frac{4200}{(x+86)} = 36\ 47$$

या $x = 29\ 1$

चूँकि R का अणु भार 29 1 है, अत यह निश्चय ही C_2H_5 (अणु भार 24+5=29) होगा। इसलिए दिया हुआ पदार्थ C_2H_5CHO, प्रोपेनैल है।

उदाहरण 14 एक कार्बनिक यौगिक A में C=54 54%, H=9 1% तथा शेष ऑक्सीजन है। वह PCl_5 से अभिक्रिया करके यौगिक B बनाता है, पर HCl मुक्त नही होती। B का वाष्प घनत्व 49 5 है और वह ऐल्कोहॉली KOH से क्रिया करके हाइड्रोकार्बन C देता है जिसमें 92 3% कार्बन है। C Hg^{2+} आयनो की उपस्थिति मे तनु H_2SO_4 से अभिक्रिया करके पुन: A बनाता है। A, B तथा C को पहचानिए। इन अभिक्रियाओ को समझाइए। B के समावयविओ के इलेक्ट्रॉनिक सूत्र लिखिए। उपरोक्त समावयविओ मे प्रभेद प्रकट करने के लिए एक रासायनिक परीक्षण दीजिए। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1974)

दिए हुए आकडो के अनुसार C=54 54% और H=9 1%,

अत यौगिक मे आक्सीजन की प्रतिशत मात्रा $=100-(54\ 54+9\ 1)$

$=36\ 36$

सापेक्षिक परमाणु सख्या—

$$C=\frac{4\ 54}{12}=4\ 54,\quad H=\frac{9\ 1}{1}=9\ 1,\quad O=\frac{36\ 36}{16}=2\ 27$$

तत्वो का सरलानुपात—

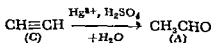
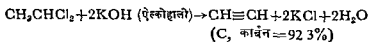
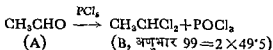
$$C=\frac{4\ 54}{2\ 27}=2,\quad H=\frac{9\ 1}{2\ 27}=4,\quad O=\frac{2\ 27}{2\ 27}=1$$

∴ यौगिक A का मूलानुपाती सूत्र H_2SO_4 हुआ।

चूँकि यौगिक A, PCl_5 से अभिक्रिया करता है परन्तु HCl नही निकालता, अत यौगिक म CO मूलक होना चाहिए। इसलिए यौगिक का सम्भव सूत्र CH_3CHO हो सकता है, जिसकी निम्न अभिक्रियाओ से भी पुष्टि होती है.

$$\underset{(A)}{CH_3CHO} \xrightarrow{PCl_5} \underset{(B,\ \text{अणुभार}\ 99=2\times 49\cdot5)}{CH_3CHCl_2} + POCl_3$$

$$CH_3CHCl_2+2KOH\ (\text{ऐल्कोहाली}) \rightarrow \underset{(C,\ \text{कार्बन}=92\ 3\%)}{CH\equiv CH} + 2KCl + 2H_2O$$

$$\underset{(C)}{CH\equiv CH} \xrightarrow[+H_2O]{Hg^{2+},\ H_2SO_4} \underset{(A)}{CH_3CHO}$$

यौगिक B के दो समावयवी होते है, (*i*) $CH_2Cl\,CH_2Cl$, एथिलीन डाइ-क्लोराइड और (*ii*) CH_3CHCl_2, एथिलिडीन डाइक्लोराइड। इनके इलेक्ट्रॉनिक सूत्र और प्रभेद के लिए देखो अध्याय 11 (पृष्ठ संख्या 191 से 193)।

गैसीय हाइड्रोकार्बनो का आणविक सूत्र (Molecular Formula of Gaseous Hydrocarbons)—

गैसीय हाइड्रोकार्बनो का आणविक सूत्र बिना तत्वों की प्रतिशत रचना ज्ञात किए भी निकाला जा सकता है। गैस आयतन मापी नली (Eudiometer Tube), जिसम मिमी मे अंकित काच की एक नली होती है एव जो एक सिरे से बन्द होती है तथा बन्द सिरे के निकट दो प्लैटिनम के इलेक्ट्रोड्स होते है, मे वास्तविक निर्धारण किया जाता है। पारे से भरी हुई नली पारे की द्रोणिका (Mercury Trough) के ऊपर उल्टी रखी रहती है। तब नलिका मे हाइड्रोकार्बन के ज्ञात आयतन को ऑक्सीजन के आधिक्य के साथ इलेक्ट्रोड्स के बीच विद्युत् स्फुलिंग द्वारा विस्फोटित किया जाता है। ठडा होने के बाद गैसो का आयतन ज्ञात कर लेते है। थोडा क्षारीय विलयन अन्दर भेजते हैं और पुन आयतन ज्ञात कर लेते है। इन प्रेक्षणों (observations) से निम्न प्रकार आणविक सूत्र परिकलित कर लेते हैं :—

मुख्यत दो स्थितिया हो सकती है

(*i*) जब ऑक्सीजन का मिलाया हुआ आयतन ज्ञात हो,

(*ii*) जब कि मिलाई गई ऑक्सीजन का आयतन ज्ञात न हो, लेकिन विभिन्न सकुचन (contractions) दिए गए हो। प्रत्येक प्रकार के उदाहरण से बात स्पष्ट हो जाएगी।

उदाहरण 15 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन को 50 मिली ऑक्सीजन के साथ गैस आयतन-मापी नली मे मिलाकर विस्फोटित किया गया। विस्फोटन और ठडा करने के बाद मिश्रण का आयतन 32 मिली पाया गया। KOH मिलाने पर 32 मिली की और कमी हुई। हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र निकालो।

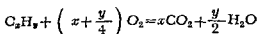
माना कि सूत्र C_xH_y है।

समीकरण $C+O_2=CO_2$, के अनुसार

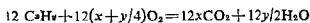
हम जानते हैं कि कार्बन का एक परमाणु एक अणु ऑक्सीजन से मिलकर CO_2 का एक अणु देता है। अत x परमाणु कार्बन x अणु ऑक्सीजन से मिलकर x अणु कार्बन डाइऑक्साइड देंगे।

इसी प्रकार समीकरण $H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$ से स्पष्ट है कि हाइड्रोजन के एक अणु को जल मे बदलने के लिए $\frac{1}{2}$ अणु ऑक्सीजन चाहिए या एक परमाणु हाइड्रोजन के लिए $\frac{1}{4}$ अणु ऑक्सीजन चाहिए।

. पूर्ण दहन इस प्रकार व्यक्त कर सकते है —

$$C_xH_y + \left(x+\frac{y}{4}\right)O_2 = xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

अर्थात् एक आयतन C_xH_y, $(x+y/4)$ आयतन ऑक्सीजन से युक्त होती है और x आयतन CO_2 व $y/2$ आयतन जल-वाष्प देती है। [गेलुसैक नियम के अनुसार—"गैसो मे अणुओ की सख्या आयतन के समानुपाती होती है।"]

12 मिली हाइड्रोकार्बन के लिए समीकरण निम्न होगी —

$$12\,C_xH_y + 12(x+y/4)O_2 = 12xCO_2 + 12y/2H_2O$$

समीकरण से निम्न बाते स्पष्ट हैं :

(अ) निर्मित CO_2 का आयतन $= 12x$ मिली

(ब) प्रयुक्त O_2 का आयतन $= 12(x+y/4)$ मिली

लेकिन जैसा दिया गया है,

बनी हुई $CO_2 = 24$ मिली $= 12x$ (1)

एव प्रयुक्त $O_2 = 50-(32-24)$

$= 42$ मिली $= 12(x+y/4)$. (2)

(1) व (2) समीकरणो को हल करने पर $x=2$ एव $y=6$ आता है।

अतः आणविक सूत्र $= C_2H_6$

वैकल्पिक विधि (Alternative Method)

आँकडो से स्पष्ट है कि 12 मिली हाइड्रोकाबन 42 मिली ऑक्सीजन से मिलकर 24 मिली CO_2 बनाता है।

अत ∵ 12 मिली हाइड्रोकार्बन बनाता है 24 मिली CO_2

∴ 1 मिली हाइड्रोकार्बन बनाता है 2 मिली CO_2

या एक अणु हाइड्रोकार्बन बनाता है 2 अणु CO_2

लेकिन 2 अणु CO_2 मे 2C परमाणु हैं।

∴ एक अणु हाइड्रोकाबन मे 2 कार्बन परमाणु हैं।

पुन: 12 मिली हाइड्रोकार्बन को चाहिए 42 मिली ऑक्सीजन

1 मिली हाइड्रोकार्बन को चाहिए $\frac{42}{12}$ मिली ऑक्सीजन

या 1 अणु हाइड्रोकार्बन को चाहिए $\frac{42}{12}$ अणु या 7 परमाणु ऑक्सीजन

चूँकि 1 अणु हाइड्रोकार्बन में 2 परमाणु कार्बन हैं और 2 कार्बन परमाणुओं या 4 परमाणु ऑक्सीजन चाहिए।

∴ शेष 7—4=3 परमाणु ऑक्सीजन हाइड्रोजन से क्रिया कर जल बनायेंगे।

लेकिन 3 परमाणु ऑक्सीजन≡6 परमाणु हाइड्रोजन

(∵ दहन के लिए $H_2+O=H_2O$)

∴ हाइड्रोकार्बन में हाइड्रोजन परमाणु = 6

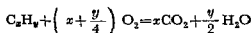
अतः आणविक सूत्र = C_2H_6

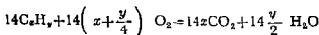
उदाहरण *16* एक कार्बनिक यौगिक, जिसमें केवल हाइड्रोजन तथा कार्बन थे, के 14 मिली को ऑक्सीजन के आधिक्य के साथ मिला कर मिश्रण को गैस आयतन-मापी नली में विस्फोटित किया गया। निम्नलिखित संख्याएँ (ताप तथा दाब के लिए संशोधित) प्राप्त हुईं :—

विस्फोटन तथा ठण्डा करने पर आयतन में कमी=28 मिली। शेष को KOH के विलयन के साथ मिलाने पर आयतन में कमी=14 मिली।

गैस कौनसा साधारण हाइड्रोकार्बन हो सकती है?

माना कि हाइड्रोकार्बन का सूत्र C_xH_y है। एक आयतन के दहन के लिए समीकरण निम्न प्रकार लिखी जा सकती है —

$$C_xH_y+\left(x+\frac{y}{4}\right)O_2=xCO_2+\frac{y}{2}H_2O$$

अतः 14 मिली आयतन के लिए समीकरण इस प्रकार होगी :

$$14C_xH_y+14\left(x+\frac{y}{4}\right)O_2=14xCO_2+14\frac{y}{2}H_2O$$

समीकरण द्वारा विस्फोटन तथा ठण्डा करने के बाद आयतन में कमी (पहली कमी) $=14+14\left(x+\frac{y}{4}\right)-14x$

$$=14\left(1+\frac{y}{4}\right)$$

(जल का आयतन नगण्य माना गया है।)

गैस को KOH विलयन में प्रवाहित करने से आयतन में कमी (दूसरी कमी) $=CO_2$ का आयतन$=14x$

दिए हुए आकडों से,

पहली कमी = 28 मिली

दूसरी कमी = 14 मिली

अत $14\left(1+\frac{y}{4}\right)=28$ और $14x=14$

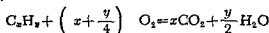
हल करने पर $x=1$ और $y=4$

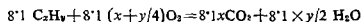
अत हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र CH_4 है, जो मेथेन है।

उदाहरण 17. जब 8 1 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन का विस्फोटन किया गया (ऑक्सीजन के आधिक्य मे) और इसे ठण्डा किया गया, तो आयतन मे 16·2 मिली की कमी पाई गई। यदि वा०घ० 8 हो, तो सूत्र क्या होगा ?

माना कि हाइड्रोकार्बन का सूत्र C_xH_y है।

हाइड्रोकार्बन के 1 आयतन के दहन की समीकरण निम्न होगी :—

$$C_xH_y+\left(x+\frac{y}{4}\right)\ O_2=xCO_2+\frac{y}{2}H_2O$$

8 1 मिली हाइड्रोकार्बन के दहन की समीकरण इस प्रकार होगी :—

$$8{\cdot}1\ C_xH_y+8{\cdot}1\ (x+y/4)O_2=8{\cdot}1xCO_2+8{\cdot}1\times y/2\ H_2O$$

समीकरण से विदित है कि विस्फोटन और ठण्डा होने के बाद कमी

$$(\text{पहली कमी})=8{\cdot}1+8{\cdot}1\left(x+\frac{y}{4}\right)-8{\cdot}1x$$

$$=8{\cdot}1\left(1+\frac{y}{4}\right)$$

लेकिन आकडो के अनुसार यह कमी = 16·2 मिली

$$8{\cdot}1\left(1+\frac{y}{4}\right)=16{\cdot}2$$

या $y=4$

अत हाइड्रोकार्बन का सूत्र C_xH_4 होगा।

और अणु भार $=12x+4$ होगा।

किन्तु दिया हुआ अणु भार $=2\times$ वा०घ० $=2\times8=16$

$\therefore$ $12x+4=16$

या $x=1$

$\therefore$ हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र CH_4 है।

पुनरावत्तन (Recapitulation)

अणुभार निर्धारण—

(क) रजत लवण विधि—कार्बनिक अम्लों के लिए :

$$\frac{\text{रजत लवण का भार } (x)}{\text{रजत का भार } (y)} = \frac{\text{रजत लवण का तुल्यांकी भार } (E+107)}{\text{रजत का तुल्यांकी भार } (108)}$$

या $$E = \left(\frac{x}{y} \times 108\right) - 107 = \text{अम्ल का तुल्यांकी भार}$$

अब अणु भार = तुल्यांकी भार × क्षारकता

(ख) प्लेटिनीक्लोराइड विधि—बेसों के लिए

$$\text{बेस (B) का अणुभार} = \frac{1}{2}\left[\frac{x}{y} \times 195 - 410\right] \times n$$

जहां कि x = प्लेटिनीक्लोराइड का भार

y = ज्वलन के बाद अवशिष्ट Pt का भार

और n = बेस की अम्लता

प्रश्न

1 किसी कार्बनिक यौगिक ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए—

0 118 ग्राम ने 0 264 ग्राम CO_2 व 0 162 ग्राम H_2O दिया । 0 17 ग्राम ने 20° स० व 769 मिली दाब पर 6 1 मिली शुष्क नाइट्रोजन दी । सरलतम सूत्र ज्ञात करो । (उत्तर C_3H_9N)

2 एक कार्बनिक योगिक मे C, H N O थे । 0 135 ग्राम ने दहन पर 0 198 ग्राम CO_2, 0 108 ग्राम जल दिया और इसी मात्रा ने एन०टी०पी० पर 168 मिली नाइट्रोजन दी । यौगिक का मूलानुपाती सूत्र ज्ञात करो ।

(उत्तर $C_3H_8NO_2$)

3 किसी कार्बनिक यौगिक (A), जिसमे 40%C, 6 7%H और शेष ऑक्सीजन है, का वा०घ० 15 है । सान्द्र KOH के साथ अभिकृत करने पर इसने (B) और (C) दो यौगिक दिए । (B) ने उपचयन पर (A) दिया और (C) ने फेलिंग विलयन और अमोनियामय $AgNO_3$ विलयन को अपचित किया । बताओ (A) क्या है ? सम्बन्धित अभिक्रियाओं का वर्णन करो । (उत्तर HCHO)

4 एक कार्बनिक द्वि क्षारकी अम्ल के 3 375 ग्राम ने दहन पर 0 3960 ग्राम CO_2 व 0 1215 ग्राम जल दिया । इसका रजत लवण 59 34% रजत रखता है । मूलानुपाती और आणविक सूत्र निर्धारित करो । (उत्तर $C_2H_3O_3$, $C_4H_6O_6$)

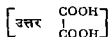
5 C H N, O युक्त कोई कार्बनिक यौगिक के 0 2250 ग्राम न दहन पर 0 4400 ग्राम CO_2 दी। 0 2250 ग्राम इसी यौगिक ने पहले सान्द्र H_2SO_4 और $CuSO_4$ के साथ गम करने पर और बाद मे NaOH के साथ क्वथन करने पर NH_3 दी जिसने ’0 मिली $\frac{N}{10}$ HCl अम्ल उदासीन किया। वा०घ० 23 निकाला गया। जब HNO_2 से अभिकृत किया गया ता दूसरा यौगिक जिसमे C, H और O ही थे प्राप्त हुआ। इस यौगिक ने NaOH विलयन और आयोडीन के साथ गर्म किये जाने पर आयोडोफॉर्म दिया। मूल यौगिक क्या है ? इसका आणविक और सरचना सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर $C_2H_5NH_2$)

6 C, H O और N युक्त किसी कार्बनिक यौगिक ने निम्न विश्लेषणात्मक परिणाम दिए :—

0 42 ग्राम यौगिक ने दहन पर 0 924 ग्राम CO_2 व 0 243 ग्राम जल दिया। 0 208 ग्राम पदार्थ जब NaOH के साथ आसुत किया गया, तो उसने NH_3 दी, जिसने 30 मिली $\frac{N}{20}$ H_2SO_4 विलयन को उदासीन किया। मूलानुपाती सूत्र का परिकलन करो। (उत्तर . $C_7H_9NO_2$)

7 एक कार्बनिक अम्ल जसम C, H व O है, ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए —

0 324 ग्राम ने 0 3168 ग्राम CO_2 तथा 0 0648 ग्राम जल दिया। एथिल एस्टर का वाष्प घनत्व लगभग 71 था। अम्ल का सरचना सूत्र ज्ञात करो।

[उत्तर COOH—COOH]

8 किसी एक आम्लिक कार्बनिक बेस मे 53·3% C 15 6% H और 31 1% N है। इसके 0 1087 ग्राम प्लैटिनीक्लोराइड ने ज्वलन पर 0 0424 ग्राम प्लैटिनम दिया। बेस का आणविक सूत्र निकालो। (उत्तर C_2H_7N)

9 किसी एक-आम्लिक कार्बनिक बेस का निम्न विश्लेषणात्मक परिणाम से आणविक सूत्र ज्ञात करो —

(1) 0 100 ग्राम 0 288 ग्राम CO_2 व 0 0756 ग्राम जल दिया।

(2) 0 200 ग्राम ने 15° सें० व 760 मिमी दाब पर 1 8 मिली शुष्क N दी।

(3) 0 400 ग्राम प्लैटिनीक्लोराइड ने 0 125 ग्राम प्लैटिनम का अवशेष दिया। (उत्तर C_7H_9N)

10. किसी कार्बनिक यौगिक ने विश्लेषण पर निम्न परिणाम दिए — 0 2137 ग्राम ने दहन पर 0 1989 ग्राम जल दिया। 0 152 ग्राम के 27 5 मिली जल में विलयन का हिमांक 0 179° सें० कम हो जाता है। (जल के लिए K = 18 8)। यौगिक का आणविक सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर C_3H_6O)

11 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन 90 मिली ऑक्सीजन के साथ मिलाया गया। मिश्रण का गैस आयतन-मापी नली म विस्फोट किया गया। विस्फोट क बाद मिश्रण का आयतन 72 मिली था KOH विलयन डालने पर 36 मिली कम हो गया और शेष ऑक्सीजन बची। हाइड्रोकार्बन का सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर : C_3H_6)

12 20 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन ऑक्सीजन के आधिक्य म विस्फोट की गई। शीतलीकरण पर 30 मिली सकुचन हुआ। KOH विलयन क मिलान के बाद पुन 40 मिली का सकुचन हुआ। गैस का आणविक सूत्र क्या है ? (उत्तर C_2H_2)

13 किसी कोल गैस (Coal gas) के मिश्रण म H_2, CH_4 व CO पाई गई। इसके 20 मिली को गैस आयतनमापी नली मे 80 मिली आक्सीजन क साथ विस्फोट किया गया। शीतलीकरण क बाद आयतन 68 मिली था। KOH के मिलाने के बाद, 20 मिली आयतन घट गया। कोल गैस की प्रतिशत रचना ज्ञात करो। (उत्तर : $H_2 = 50\%$, $CH_4 = 40\%$, CO — 10%)

14 H_2, CH_4 व CO के मिश्रण के 25 मिली को 25 मिली ऑक्सीजन के साथ सान्द्र H_2SO_4 की उपस्थिति मे विस्फोट किया गया और पूर्ण आयतन 17 5 मिली हो गया। KOH विलयन के साथ अभिकृत होन पर आयतन पुन 7 5 मिली हो गया। मौलिक मिश्रण की रचना ज्ञात करो।

(उत्तर $H_2 = 15$ मिली $CH_4 =$ ५ मिली, $CO_2 = 5$ मिली)

15 एक हाइड्रोकार्बन का 20 मिली आक्सीजन के आधिक्य मे विस्फोट किया गया। विस्फोटन के पश्चात शीतलीकरण पर 30 मिली का सकुचन हुआ। KOH विलयन डालने पर पुन 40 मिली आयतन सकुचित हुआ। इसका आणविक सूत्र ज्ञात करो। (उत्तर C_2H_2)

16 12 मिली गैसीय हाइड्रोकार्बन आक्सीजन के आधिक्य मे विस्फोट की गई। विस्फोट के बाद आयतन मे 30 मिली का सकुचन हुआ। KOH डालने पर पुनः 24 मिली आयतन मे सकुचन हुआ। गैसीय हाइड्रोकार्बन का आणविक सूत्र निकालो। सभी आयतन एक ही ताप और दाब पर मापे गए है। (उत्तर C_2H_6)

17 दो कार्बनिक यौगिक 'अ' तथा 'ब' मे $C=40\%$ व $H=6·7\%$ है, शेष दोनों मे ही ऑक्सीजन है। 'अ' का वाष्प घनत्व 30 है व 'ब' का अणुभार 180 है। 'ब' फेलिंग विलयन का अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट के विलयन को अपचित करता है। 'अ' फेलिंग विलयन व अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को अपचित नही करता लेकिन सोडियम बाइकार्बोनेट के विलयन के साथ झाग देता है। रासायनिक समीकरण देकर 'अ' तथा 'ब' के सूत्र ज्ञात कीजिए तथा उनका नाम व सरचनात्मक सूत्र लिखिए। (उत्तर CH_3COOH, ऐसीटिक अम्ल; $C_6H_{12}O_6$, ग्लूकोस)

18 एक प्राथमिक ऐमीन मे केवल C, H और N है। इसके 0 600 ग्राम के विश्लेषण करने पर 1·170 ग्राम CO_2 और 0 840 ग्राम H_2O बनता है। इसका वाष्प घनत्व 22·5 है। इस यौगिक का अणुसूत्र निकालिए और सम्भावित सरचनात्मक सूत्र लिखिए। (जोधपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1970)
(उत्तर C_2H_7N, $C_2H_5NH_2$)

19. परीक्षण करने पर कार्बन, हाइड्रोजन व ऑक्सीजन युक्त यौगिक 'A' ने निम्नलिखित परिणाम दिए —

(i) $C=62\ 06\%$, $H=10\ 35\%$, वाष्प घनत्व$=29$,

(ii) यौगिक 'A' ने सोडियम बाइसल्फाइट के साथ एक क्रिस्टलीय यौगिक 'B' दिया,

(iii) यौगिक 'A' ने क्षार की उपस्थिति मे क्लोरोफॉर्म के साथ एक यौगिक 'C' दिया;

(iv) यौगिक 'A' ने ऑक्सीकृत होने पर एक-क्षारकीय अम्ल 'D' दिया जिसके सिल्वर लवण (0·3340 ग्राम) को दहन करने पर सिल्वर (0 2160 ग्राम) प्राप्त हुआ। यौगिक A, B. C तथा D क्या है व उनके सरचनात्मक सूत्र लिखिए। [C, 12, H, 1, Ag. 108] यौगिक 'A' की निम्नलिखित अभिकर्मकों के साथ रासायनिक प्रतिक्रिया बताइए :—

(i) हाइड्रोसाइआनिक अम्ल,

(ii) हाइड्रॉक्सिल ऐमीन, व

(iii) क्षार की उपस्थिति मे आयोडीन।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)
[उत्तर A, CH_3COCH_3, B, $(CH_3)_2C(OH)SO_3Na$, C, $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$, D, CH_3COOH]

20. एक-क्षारकी अम्ल क, जिसका सरलतम सूत्र CH_2O_2 है, का एक ग्राम 21·725 मिली नॉर्मल सोडियम हाइड्रॉक्साइड विलयन का उदासीन करता है।

यह मेथिल ऐल्कोहॉल और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस के साथ गर्म किए जाने पर एक उदासीन यौगिक ख जिसमे कार्बन की प्रतिशत मात्रा 40 है और हाइड्रोजन की प्रतिशत मात्रा 6 66 है, व जिसका वाष्प घनत्व 30 है, देता है। यौगिक क और ख के सरचना सूत्र लिखिए। इनकी रासायनिक अभिक्रियाएँ भी दीजिए। [NaOH का तुल्यांकी भार 40 है] (यू०पी० इन्टर, 1972)

(उत्तर : $HCOOH$; $HCOOCH_3$)

21 एक यौगिक A (C_3H_7Br) ऐल्कोहॉली पोटाश के साथ अधिक मात्रा मे B (C_3H_6) व कम मात्रा मे C ($C_6H_{14}O$) देता है। B ऑक्सीकृत करने पर D ($C_2H_4O_2$) CO_2 व जल देता है। B हाइड्रोब्रोमिक अम्ल के साथ E (C_3H_7Br) देता है। यौगिक A से E तक ज्ञात करो व अभिक्रिया प्रक्रम के साथ समझाइए कि E क्यो A से भिन्न है तथा A→B+C की अभिक्रिया प्रक्रम भी समझाइए।

(उत्तर A, $CH_3CH_2CH_2Br$; B, C_3H_6; C, $C_3H_7OC_3H_7$; D, CH_3COOH, E, $CH_3CHBrCH_3$)

22. एक असतृप्त हाइड्रोकार्बन A पहले HBr और फिर जलीय KOH से क्रिया कर एक ऐल्कोहॉल B देता है जो ऑक्सीकरण करने पर एक समान कार्बन परमाणु सख्या वाला कीटोन C देता है। आयोडीन और KOH से क्रिया करने पर C आयोडोफॉर्म देता है। A, B और C के संरचना सूत्र लिखो और अभिक्रियाएँ भी समझाओ। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

(उत्तर : A, $CH_3CH{=}CH_2$, B, $CH_3CHOHCH_3$; C, CH_3COCH_3)

23. (अ) वह कौन-सा ऐल्डिहाइड है, जिसके फेनिल हाइड्रॉजोन व्युत्पन्न मे 20·9% नाइट्रोजन है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972; राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर . CH_3CHO, ऐसेट-ऐल्डिहाइड)

(ब) एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल मे C=40%, तथा H=6 66% है। इसके 0 334 ग्राम सिल्वर लवण ने 0 216 ग्राम चाँदी दी। अम्ल का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए।

(राज० पी०एम०टी०, 1974)

(उत्तर : $C_2H_4O_2$)

24. निम्नलिखित सूचनाओ के आधार पर यौगिक A, B और C को पहचानिए व अभिक्रियाओ को समझाइए :—

एक कार्बनिक यौगिक, जिसमे C=20%, H=6 66% और N=46 66% है और जिसका वा०घ० =30 है, निम्न अभिक्रियाएँ दर्शाता है :

(i) अकेले गर्म करने पर यह एक अन्य यौगिक B देता है तथा NH_3 गैस निकलती है। यौगिक B NaOH और $CuSO_4$ विलयनो के साथ गुलाबी रंग देता है।

(ii) क्षार के साथ गर्म करने पर अमोनिया निकलती है।

(iii) ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिकृत करने पर एक यौगिक C($C_3H_6O_2N_2$) बनाता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

[उत्तर : A, NH_2CONH_2, B, $NH_2CONHCONH_2$ (वाइयूरेट) C, $NH_2CONHCOCH_3$ (ऐसीटिल यूरिया)]

25. एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन जिसका वाष्प घनत्व 39 है अनार्द्र $AlCl_3$ की उपस्थिति मे CH_3Cl म क्रिया कर एक दूसरा हाइड्रोकार्बन B (वाष्प घनत्व – 46 बनाता है। B ऑक्सीकृत होकर C बनाता है जो सोडा लाइम के साथ गम करने पर पुन हाइड्रोकाबन A बनाता है। A, B और C क्या हैं ?

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(उत्तर A, C_6H_6, B, $C_6H_5CH_3$, C, C_6H_5COOH)

26 एक कार्बनिक यौगिक मे कार्बन 40 57 प्रतिशत, हाइड्रोजन 8 53 प्रतिशत, नाइट्रोजन 23 35 प्रतिशत और शेष ऑक्सीजन है। इसकी ब्रोमीन तथा कास्टिक पोटाश से अभिक्रिया करने पर एक रंगहीन अमोनिया जैसी गैस निकलती है जो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल गैस से धूम बनाती है। यह गैस नाइट्रस अम्ल से अभिक्रिया करने पर एक ऐल्कोहॉल और नाइट्रोजन गैस बनाती है। पदार्थ का अणुभार 59 है। इस यौगिक का संरचना सूत्र लिखिए। (यू०पी० इन्टर, 1973)

(उत्तर CH_3CONH_2)

27 एक कार्बनिक यौगिक (क), जिसमे कार्बन 92 3 प्रतिशत, तथा हाइड्रोजन 7 7 प्रतिशत है, का अणुभार 26 है। ब्रोमीन से अभिक्रिया करने पर इससे एक यौगिक (ख) बना जिसमे ब्रोमीन 92 5 प्रतिशत थी तथा हाइड्रोब्रोमिक अम्ल से अभिक्रिया कराने पर इससे एक यौगिक (ग) बना जिसमे ब्रोमीन 85 1 प्रतिशत थी। (क), (ख) तथा (ग) के संरचना सूत्र दीजिए तथा इन अभिक्रियाओ को समझाइए। (यू०पी० इन्टर, 1974)

[उत्तर (क) C_2H_2 (ख) $C_2H_2Br_4$ (ग) CH_3CHBr_2]

28 एक कार्बनिक यौगिक, जिसका वाष्प घनत्व 29 है, मे 62 06% कार्बन तथा 10 35% हाइड्रोजन है। यह यौगिक हाइड्रॉक्सिल ऐमीन से अभिक्रिया

करके एक यौगिक देता है जिसमे 19 17% नाइट्रोजन है पर अमोनिया से क्रिया करके कोई योगात्मक यौगिक नही बनाता । बताइए कि यौगिक क्या है ?

(राज० पी०एम०टी०, 1976)

(उत्तर : CH_3COCH_3, ऐसीटोन)

29. एक कार्बनिक यौगिक (X) मे C=16 27%, H=0 667%, Cl=72 20% उपस्थित है । यह फलिंग विलयन को अपचित कर देता है तथा ऑक्सीकरण करन पर एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल (Y) देता है जिसमे C=14 67%, H=0 61%, Cl=65 15% । सोडा लाइम के साथ आसवन करने पर (Y) एक मीठी सुगन्ध वाला द्रव (Z) बनाता है जिसमे 89 12% क्लोरीन है ।

(Z) को (X) से भी क्षार के साथ गर्म करके प्राप्त किया जा सकता है ।

(X), (Y) तथा (Z) के संरचनात्मक सूत्र क्या है ? अभिक्रियाओ को समीकरण सहित स्पष्ट कीजिए ।

(राज० पी०एम०टी०, 1977)

(उत्तर $X=CCl_3CHO$, $Y=CCl_3COOH$, $Z=CHCl_3$)

30. एक कार्बन व हाइड्रोजन युक्त गैस के 5 मिली को ऑक्सीजन के आधिक्य (30 मिली) के साथ मिलाया गया और मिश्रण को विद्युत् की चिंगारी से विस्फोटित कराया गया । विस्फोटन के पश्चात् बचे हुए गैस मिश्रण का आयतन 25 मिली था । सान्द्र KOH डालने पर आयतन का 15 मिली तक सकुचन हो गया, बची हुई गैस शुद्ध ऑक्सीजन थी । सभी आयतन एन०टी०पी० पर बदले गए है । गैसीय हाइड्रोकार्बन का अणु सूत्र ज्ञात कीजिए ।

(आई०आई०टी० प्रवेश प्रतियोगिता, 1979) (उत्तर . C_2H_4)

परिशेषिकाएँ
(Appendices)

कुछ प्रमुख तुलनाएँ
(Some Important Comparisons)

1. न्यूक्लिओफिल और इलेक्ट्रोफिल
(राज० पी०एम०टी०, 1975)

न्यूक्लिओफिल	इलेक्ट्रोफिल
1. ये जातियां इलेक्ट्रॉन प्रचुर (electron rich) होती है।	ये इलेक्ट्रॉन-न्यून (electron-deficient) होती हैं।
2. ये इलेक्ट्रॉन युग्म दे सकते हैं।	ये इलेक्ट्रॉन-युग्म ग्रहण करते है।
3. इन्हे लूइस क्षारक कहते हैं।	इन्हे लूइस अम्ल कहते हैं।
4. इनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है जो परमाण्वीय नाभिक से अधिक दृढता से नही जुडा रहता।	इसमे रिक्त ऑर्बिटल होता है जो न्यूक्लिओफिल से इलेक्ट्रॉन युग्म को ग्रहण करता है।
5. ये जातियां प्राय ऋणात्मक होती है।	ये प्राय धनायन होते हैं।
उदाहरण— H_2O, ROH, OH^-, RO^-, R^-, H^-, Br^-, NH_3, CN^-, RNH_2, R_2NH आदि।	उदाहरण— H^+, Br^+, R^+, BF_3, NO_2^+, R_3C^+, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, SO_3, आदि।

2 ऐल्केन्स, ऐल्कीन्स और ऐल्काइन्स
(राज० पी०एम०टी०, 1971)

मेथेन	एथिलीन (एथीन)	ऐसीटिलीन (एथाइन)
1. गैस है	गैस है	गैस है।
2. सरचनात्मक सूत्र $H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$	$\underset{H\ \ H}{\overset{H\ \ H}{C=C}}$	$HC\equiv CH$

मेथेन	एथिलीन (एथीन)	ऐसीटिलीन (एथाइन)
3. इसमे कार्बन परमाणु मे sp^3 सकरण होता है।	इसमे कार्बन परमाणओ पर sp^2 सकरण होता है।	इसमे कार्बन परमाणुओ पर sp सकरण होता है।
4. ज्योतिहीन ज्वाला देकर जलती है।	धुएँदार दीप्त ज्वाला देकर जलती है।	धुएँदार बहुत चमकीली ज्वाला देकर जलती है।
5 क्षारीय $KMnO_4$ के विलयन को रगहीन नही करती है।	$KMnO_4$ का विलयन रगहीन हो जाता है।	$KMnO_4$ का विलयन रगहीन हो जाता है।
6. ब्रोमीन युक्त जल से कोई क्रिया नही होती है।	ब्रोमीन युक्त जल रगहीन हो जाता है।	ब्रोमीन युक्त जल रगहीन हो जाता है।
7. अमोनियामय $AgNO_3$ से कोई क्रिया नही होती है।	अमोनियामय $AgNO_3$ से कोई क्रिया नही होती है।	C_2Ag_2 के बनने के कारण श्वेत अवक्षेप बनता है।
8. अमोनियामय क्यूप्रस क्लोराइड से कोई क्रिया नही होती है।	अमोनियामय क्यूप्रस क्लो-राइड मे कई क्रिया नही होती है।	C_2Cu_2 का लाल अवक्षेप बनता है।
9 इसमे दो बन्धो के बीच का कोण 109° 28′ का होता है।	इसमे बन्धो के बीच का कोण 120° का होता है।	इसमे दो बन्धो के बीच का कोण 180° का होता है।
10. इसमे चारो बन्ध σ बन्ध होते हैं।	इसमे कार्बन के मध्य एक सिगमा और एक पाई बन्ध होता है तथा सभी C—H बन्ध σ बन्ध होते है।	इसमे C≡C मे एक सिगमा व दो पाई बन्ध होते हैं। दोनो C—H बन्ध σ बन्ध होते है।
11. ऐल्केन्स मे C—C बन्ध लम्बाई 1·54Å होती है। मेथेन मे केवल C—H बन्ध होते हैं जिसकी बन्ध लम्बाई 1·07 Å होती है।	इसमे C═C बन्ध लम्बाई 1·34 Å होती है।	इसमे C≡C बन्ध लम्बाई 1·20 Å होती है।

3 ऐलिफैटिक और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स

ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन्स	ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स
1. कार्बन की प्रतिशत मात्रा कम होती है, अत धुएँदार लौ देकर नही जलते है।	कार्बन की प्रतिशत मात्रा बहुत अधिक होती है, अत. धुएँदार लौ देकर जलते है।
2 ये विवृत्त-शृखल यौगिक है।	ये बन्द शृखल यौगिक होते हैं।
3. प्रत्येक श्रेणी के पहले कुछ सदस्य रगहीन गैसें है।	पहले कुछ सदस्य रगहीन द्रव हैं जिनकी विशेष गन्ध होती हैं।
4. सामान्यतया ये यौगिक नाइट्रिक ऐसिड से क्रिया नही करते हैं।	ये नाइट्रिक ऐसिड से क्रिया करते हैं और नाइट्रीकरण करने पर नाइट्रो-व्युत्पन्न देते हैं।
5 पैराफिन्स (सतृप्त हाइड्रोकार्बन्स) सल्फ्यूरिक ऐसिड से क्रिया नहीं करते है जबकि ऐल्कीन्स योगात्मक क्रियाफल बनाते हैं।	सल्फ्यूरिक ऐसिड से क्रिया करके इनका सल्फोनीकरण होता है और सल्फोनिक व्युत्पन्न बनते हैं।
6. हैलोजेन्स से क्रिया करके पैराफिन्स, केवल प्रतिस्थापन क्रियाफल बनाते है जबकि असतृप्त हाइड्रोकार्बन्स योगात्मक क्रियाफल देते हैं।	ये क्लोरीन या ब्रोमीन से क्रिया करके सामान्यतया प्रतिस्थापन क्रियाफल देते हैं (हैलोजेनीकरण)।
7 पैराफिन्स का आक्सीकरण कठिन है लेकिन ऐल्कीन्स और ऐल्काइन्स सुगमता से ऑक्सीकृत हो जाती है।	बेन्ज़ीन के अतिरिक्त, ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स सुगमता से ऑक्सीकृत हो जाते है।
8 इनमे फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया नही होती है।	इनमे फ्रीडेल और क्राफ्ट्स की अभिक्रिया होती है।
9. इनके हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न उदासीन होते हैं।	इनके हाइड्राक्सी व्युत्पन्न (फिनोल्स) अल्प अम्लीय होते हैं।

4. मेथेनॉल और एथेनॉल

(राज० पी०एम०टी०, 1971, 1974)

अभिक्रियाएँ	मेथेनॉल (मेथिल ऐल्कोहाल), CH_3OH	एथेनॉल (एथिल एल्कोहॉल), C_2H_5OH
1. भौतिक अवस्था	रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 65° से० होता है। हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघनन होता है।	रंगहीन द्रव है जिसका क्वथनांक 78.5° से० होता है। हाइड्रोजन बन्धन के कारण सघनन होता है।
2. आयोडोफार्म परीक्षण	मेथिल ऐल्कोहॉल आयोडोफार्म परीक्षण नहीं देता है।	एथिल ऐल्कोहॉल, आयोडीन और NaOH के विलयन से क्रिया करके आयोडोफार्म देता है। $C_2H_5OH+4I_2+6NaOH \rightarrow CHI_3+HCOONa+5NaI+5H_2O$
3. सोडियम की क्रिया	$2CH_3OH+2Na \rightarrow 2CH_3ONa+H_2$	$2C_2H_5OH+2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa+H_2$
4. PCl_5 से क्रिया	$CH_3OH+PCl_5 \rightarrow CH_3Cl+POCl_3+HCl$	$C_2H_5OH+PCl_5 \rightarrow C_2H_5Cl+POCl_3+HCl$
5. ऑक्सीकरण	फार्मऐल्डिहाइड प्राप्त होती है।	ऐसिटऐल्डहाइड प्राप्त होती है।
6. सैलिसिलिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड के साथ गर्म करने पर	मेथिल सैलिसिलेट बनने के कारण ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन (oil of winter green) की गंध आती है।	ऑयल ऑफ विन्टर ग्रीन की गंध नहीं आती है।
7. शरीर क्रियात्मक क्रिया	विषैला है।	नशा लाने वाला है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

5. एथेनॉल और फिनोल

अभिक्रियाएँ	एथेनॉल (एथिल ऐल्कोहॉल), C_2H_5OH	फिनोल, C_6H_5OH
असमानता प्रदर्शित करने वाली अभिक्रियाएँ		
1. भौतिक अवस्था	द्रव	क्रिस्टलीय ठोस
2. NaOH से क्रिया	कोई क्रिया नही होती।	सोडियम फिनेट (C_6H_5ONa) प्राप्त होता है।
3. लिटमस पत्र से क्रिया	कोई क्रिया नही होती।	जलीय विलयन नीले लिटमस को लाल करता है। अम्लीय है।*
4. $FeCl_3$ से अभिक्रिया	कोई क्रिया नही होती।	बैगनी रंग प्राप्त होता है।
5. जिंक की धूल के साथ गर्म करने पर	कोई क्रिया नही होती।	बेन्जीन प्राप्त होती है। $C_6H_5OH+Zn\rightarrow C_6H_6+ZnO$
6. ऑक्सीकरण	ऐसेटऐल्डिहाइड प्राप्त होता है।	कोई क्रिया नही होती है।
7. नाइट्रिक ऐसिड और सल्फ्यूरिक ऐसिड की अभिक्रिया	एस्टर बनते है।	नाइट्रीकरण और सल्फोनीकरण होता है।
8. डाइऐजोनियम लवणो से अभिक्रिया	कोई क्रिया नही होती।	रंजक प्राप्त होते है।
9. थैलिक ऐनहाइड्राइड के साथ संघनन	कोई क्रिया नही होती।	फिनोल्फ्थेलिन बनती है।
समानता प्रदर्शित करने वाली अभिक्रियाएँ		
1. PCl_5 से क्रिया	$C_2H_5OH+PCl_5\rightarrow C_2H_5Cl+POCl_3+HCl$	$C_6H_5OH+PCl_5\rightarrow C_6H_5Cl+POCl_3+HCl$ (अल्प मात्रा)
2. ऐसीटिलीकरण	$C_2H_5OH+CH_3COCl\rightarrow C_2H_5OCOCH_3+HCl$ एस्टर	$C_6H_5OH+CH_3COCl\rightarrow C_6H_5O\,COCH_3+HCl$ एस्टर
3. सोडियम धातु से अभिक्रिया	सोडियम एथॉक्साइड (C_2H_5ONa) प्राप्त होता है।	सोडियम फीनेट (C_6H_5ONa) प्राप्त होता है।

* फिनोल मे यह अम्लीय गुण फिनाक्साइड आयन ($C_6H_5O^-$) मे अनुनाद के कारण होता है।

6 योगात्मक बहुलकीकरण और सघनन बहुलकीकरण

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

योगात्मक बहुलकीकरण	सघनन बहुलकीकरण
1 एक ही पदार्थ के दो या अधिक अणुओं का सगठन है।	सगठनकारी पदार्थ समान अथवा भिन्न हो सकते है।
2 सामान्यता किसी भी पदार्थ के अणु नही निकलते हैं।	इसमे जल, ऐल्कोहॉल, अमोनिया आदि निकलते हैं अथवा नही भी निकलते हैं।
3 बहुलक का अणुभार क्रियाकारी पदार्थ के अणुभार का हमेशा गुणक होता है।	सघनन बहुलकीकृत क्रियाफल का अणुभार क्रियाकारी पदाथ के अणुभार का गुणक हो सकता है और नही भी।
4 यह एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया है।	यह अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया है तथा वास्तविक पदार्थ पुन प्राप्त नही हो सकते हैं।
5 इसमे कार्बन-कार्बन के मध्य नया बन्ध स्थापित हो सकता है और नही भी हो सकता है।	हमेशा कार्बन-कार्बन के बीच नया बन्ध स्थापित होता है।

7 एनिलीन और एथिल ऐमीन

(राज० पी०एम०टी०, 1978)

ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$)	एथिल ऐमीन ($C_2H_5NH_2$)
समानताएं :	
1 व्यवहार मे बेसिक, अत अम्लो के साथ लवण बनाती है, जैसे $C_6H_5NH_2$ HCl आदि।	बेसिक है, अत समान अभिक्रियाएँ प्रदर्शित करती है।
2. क्लोरोफार्म और ऐल्कोहॉली KOH के साथ गर्म करने मे कार्बिलऐमीन अभिक्रिया देती है।	यह भी कार्बिलऐमीन अभिक्रिया देती है।
3 ऐसीटिलीकरण—ऐसीटिल क्लोराइड या ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड से ऐसीटिक व्युत्पन्न देती है।	यह भी ऐसीटिल व्युत्पन्न बनाती है।

ऐनिलीन ($C_6H_5NH_2$)	एथिल ऐमीन ($C_2H_5NH_2$)
4 ऐल्किलीकरण—ऐल्किल हैलाइडो से क्रिया करके ऐल्किलित एनिलीन्स बनाती है।	समान अभिक्रिया देती है।
भिन्नताएं	
1. यह प्रयोगात्मक रूप से जल मे अविलेय है, इसके जल मे निलबन का लिटमस पत्र पर कोई प्रभाव नहीं होता है।	यह जल मे विलेय है ओर इसका जलीय विलयन लाल लिटमस को नीला करता है।
2 यह अमोनिया की अपेक्षा अति दुर्बल बेस है।	यह अमोनिया की अपेक्षा प्रबल बेस है।
3 यह नाइट्रस ऐसिड से क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण बनाती है।	यह नाइट्रस ऐसिड से क्रिया करके विभिन्न कार्बनिक यौगिक तथा परिमाणात्मक मात्रा मे नाइट्रोजन देती है।
4 इसका नाइट्रीकरण, सल्फोनीकरण और हैलाजेनीकरण आदि होता है।	ऐसी कोई अभिक्रिया नही होती है।

8 **फॉर्मऐल्डिहाइड, ऐसेट-ऐल्डिहाइड और ऐसीटोन** (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी० 1976)—इसके लिए अध्याय 15 मे ऐल्केनैल्स और ऐल्केनोन्स की तुलना देखो।

9 **फॉर्मिक ऐसिड और ऐसीटिक ऐमिड** (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)—इसके लिए अध्याय 16 मे फार्मिक ऐमिड और ऐसीटिक ऐसिड की तुलना देखो।

10. एस्टर्स और अकार्बनिक लवण

एस्टर्स	अकार्बनिक लवण
1. चूंकि ये अध्रुवी पदार्थ हैं, अतः इनकी अभिक्रियाएँ मंद होती है।	ये ध्रुवी यौगिक हैं, विलयन मे आयनन होता है, अत. इनकी अभिक्रियाएँ शीघ्रता से होती हैं।
2 जल-अपघटित होकर मूल ऐसिड व ऐल्कोहॉल देते हैं।	प्रबल ऐसिड व प्रबल बेस से बने लवणो का जल-अपघटन नही होता है। परन्तु दुर्बल अम्लो व प्रबल बेसों के लवण अथवा क्रम बदलने से प्राप्त लवण क्षारीय या अम्लीय विलयन देते हैं।
3. सामान्यतया ये सुहावनी गंधयुक्त रंगहीन द्रव हैं।	इनमे से अधिकांश गंधहीन, रंगहीन ठोस पदार्थ है।
4. नियमानुसार ये जल मे अल्प विलेय हैं, लेकिन कार्बनिक विलायको मे शीघ्र विलेय हैं।	ये जल मे विलेय हैं लेकिन कार्बनिक विलायको मे अविलेय हैं।
5. ये सब उदासीन हैं।	प्रबल ऐसिड व बेस के लवण उदासीन हैं, दुर्बल ऐसिड व प्रबल बेस के लवण क्षारीय हैं तथा प्रबल ऐसिड व दुर्बल बेस के लवण अम्लीय हैं।

11. ऐसेटऐमाइड और यूरिया (राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

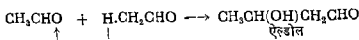
ऐसेटऐमाइड (CH_3CONH_2)	यूरिया (NH_2CONH_2)
1. यह एक क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक 82° सें० होता है।	1. यह एक श्वेत क्रिस्टलीय ठोस पदार्थ है जिसका गलनांक 132° सें० होता है।
2. इसमें चूहे जैसी गंध आती है।	2. इसमें कोई गंध नहीं आती है।
3. *यह एक उभयधर्मी (amphoteric)* यौगिक है। इसी से यह सान्द्र HCl के साथ ऐसेटऐमाइड हाइड्रोक्लोराइड तथा मर्क्यूरिक ऑक्साइड के साथ मर्करी ऐसेटऐमाइड बनाता है। $CH_3CONH_2+HCl \rightarrow CH_3CONH_2 \cdot HCl$ $2CH_3CONH_2+HgO \rightarrow (CH_3CONH)_2Hg+H_2O$	3. *यह एक दुर्बल क्षारक है, अतः नाइट्रिक* अम्ल, ऑक्सेलिक अम्ल आदि से क्रिया कर लवण बनाता है। $NH_2CONH_2+HNO_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ (यूरिया नाइट्रेट) $2NH_2CONH_2+H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO(NH_2)_2C_2O_4H_2$ (यूरिया ऑक्सेलेट)
4. *नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया*—नाइट्रस अम्ल के साथ क्रिया कर ऐसीटिक अम्ल व नाइट्रोजन देता है। $CH_3CONH_2+OHNO \rightarrow CH_3COOH+N_2+H_2O$	4. *यह कार्बन डाइऑक्साइड व नाइट्रोजन* देता है। $NH_2CONH_2+2OHNO \rightarrow CO_2+3N_2+3H_2O$
5. जल-अपघटन करने पर यह ऐसीटिक अम्ल व N_2 देता है।	5. जल-अपघटन करने पर यह CO_2 व N_2 देता है।
6. बाइयूरेट परीक्षण—ऐसेटऐमाइड यह परीक्षण नहीं देता है।	6. यह बाइयूरेट परीक्षण देता है अर्थात् जब यूरिया को अकेले गर्म किया *जाता है तो यह 155° सें० पर* पिघलता है और अमोनिया निकलती है तथा बाइयूरेट नामक ठोस यौगिक बन जाता है। यह यौगिक कॉपर सल्फेट विलयन की एक बूँद तथा NaOH की कुछ बूँदों के साथ बैंगनी रंग देता है।

परिशेषिका II

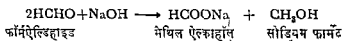
कुछ प्रमुख प्ररूपी अभिक्रियाएं

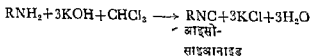
(Some Important Typical Reactions)

1 ऐल्डोल संघनन (Aldol Condensation) (उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)—इस अभिक्रिया मे साधारण ताप पर ऐसेटऐल्डिहाइड को तनु क्षार, $ZnCl_2$ या तनु ऐसिड, से क्रिया कराने पर एक बहुलक ऐल्डोल बनता है। यह क्रिया ऐल्डोल संघनन कहलाती है। ऐल्डोल से ऐल्डिहाइड सुगमता से नही बनता है।

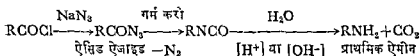
$$CH_3CHO + H.CH_2CHO \longrightarrow \underset{\text{ऐल्डोल}}{CH_3CH(OH)CH_2CHO}$$

ऐल्डोल, ऐल्डिहाइड और ऐल्कोहॉल दोनो के परीक्षण देता है क्योंकि ये दोनो समूह इसमें उपस्थित है।

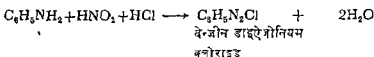
2. कैनिजारो की अभिक्रिया (Cannizzaro's reaction) (राज० पी०एम०टी० 1973, 1976, 1977, 1978)—फॉर्मऐल्डिहाइड, कास्टिक क्षारों से क्रिया करता है जिसके फलस्वरूप उसका एक अणु संगत ऐल्कोहॉल और दूसरा अणु संगत ऐसिड मे परिवर्तित हो जाता है।

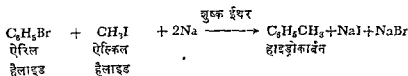
$$\underset{\text{फॉर्मऐल्डिहाइड}}{2HCHO}+NaOH \longrightarrow \underset{\text{मेथिल ऐल्कोहॉल}}{HCOONa} + \underset{\text{सोडियम फार्मेट}}{CH_3OH}$$

3. कार्बिलऐमीन अभिक्रिया (Carbylamine reaction)—इसको आइसोसाइआनाइड अभिक्रिया भी कहते हैं। इस अभिक्रिया के अनुसार प्राथमिक ऐमीन्स, क्लोरोफॉर्म या आयोडोफॉर्म से, ऐल्कोहॉली कास्टिक क्षार विलयन की उपस्थिति मे क्रिया करके आइसोसाइआनाइड बनाते है जिनकी बहुत ही अप्रिय गंध होती है।

$$RNH_2+3KOH+CHCl_3 \longrightarrow \underset{\text{आइसो-साइआनाइड}}{RNC}+3KCl+3H_2O$$

यहा R ऐल्किल (जैसे CH_3, C_2H_5 आदि) या ऐरिल (जैसे C_6H_5) समूह है।

4. **कर्टियस अभिक्रिया** (Curtius reaction) (राज०, 1974)—जब ऐसिड क्लोराइड की सोडियम ऐजाइड से अभिक्रिया कराते हैं तो ऐसिल ऐजाइड बनते हैं जो गर्म करने एव क्षारीय या अम्लीय जल-अपघटन से प्राथमिक ऐमीन बनाते हैं।

$$RCOCl \xrightarrow{NaN_3} \underset{\text{ऐसिड ऐजाइड}}{RCON_3} \xrightarrow[-N_2]{\text{गर्म करो}} RNCO \xrightarrow[\text{[H}^+\text{] या [OH}^-\text{]}]{H_2O} \underset{\text{प्राथमिक ऐमीन}}{RNH_2} + CO_2$$

5. **डाइऐजो अभिक्रिया** (Diazo reaction)—ऐलिफैटिक ऐमीन्स के असमान, ऐरोमैटिक ऐमीन्स (जिनमें केन्द्रक से ऐमीनो समूह सलगित होता है) नाइट्रस ऐसिड (सोडियम नाइट्राइट और तनु अम्ल) से क्रिया करके डाइऐजोनियम लवण देते हैं और यह अभिक्रिया डाइऐजो अभिक्रिया कहलाती है। जैसे

$$C_6H_5NH_2 + HNO_2 + HCl \longrightarrow \underset{\text{बेन्जीन डाइऐजोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5N_2Cl} + 2H_2O$$

6. **फिटिग की अभिक्रिया** (Fittig's reaction)—यह अभिक्रिया वुर्ट्स की अभिक्रिया का एक विस्तार है, जिसमे एक ऐरिल हैलाइड की ऐल्किल हैलाइड से क्रिया कराई जाती है। यह क्रिया शुष्क ईथरीय विलयन मे सोडियम धातु से होती है और ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन्स प्राप्त होते हैं।

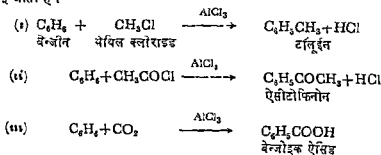
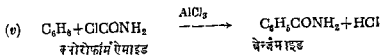
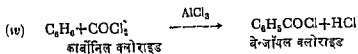
$$\underset{\text{ऐरिल हैलाइड}}{C_6H_5Br} + \underset{\text{ऐल्किल हैलाइड}}{CH_3I} + 2Na \xrightarrow{\text{शुष्क ईथर}} \underset{\text{हाइड्रोकार्बन}}{C_6H_5CH_3} + NaI + NaBr$$

7 **फ्रीडेल क्राफ्ट्स की अभिक्रिया** (Friedel Craft's reaction) (राज० 1974, राज० पी०एम०टी०, 1978)—इस अभिक्रिया म बेन्जीन ऐल्किल हैलाइड्स, ऐसीटिल क्लोराइड्स, CO_2, कार्बोनिल क्लोराइड, क्लोरोफॉर्मऐमाइड आदि से क्रिया करके अनेको व्युत्पन्न बनाती है। यह अभिक्रिया निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति मे कराई जाती है।

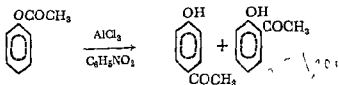
(i) $$\underset{\text{बेन्जीन}}{C_6H_6} + \underset{\text{मेथिल क्लोराइड}}{CH_3Cl} \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{टॉलूईन}}{C_6H_5CH_3} + HCl$$

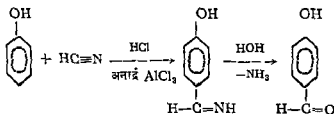
(ii) $$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{ऐसीटोफिनोन}}{C_6H_5COCH_3} + HCl$$

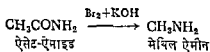
(iii) $$C_6H_6 + CO_2 \xrightarrow{AlCl_3} \underset{\text{बेन्जोइक ऐसिड}}{C_6H_5COOH}$$

(iv) $C_6H_6 + COCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCl + HCl$
कार्बोनिल क्लोराइड — बेन्जॉयल क्लोराइड

(v) $C_6H_6 + ClCONH_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CONH_2 + HCl$
क्लोरोफार्म ऐमाइड — बेन्जैमाइड

8 **फ्रीस पुनर्विन्यास** (Fries rearrangement) (राज०, 1974)—फेनिल ऐसीटेट को जब नाइट्रोबेंजीन में घुले अनार्द्र $AlCl_3$ के साथ गर्म करते हैं तो एस्टर का पुनर्विन्यास हो जाता है और आर्थो और पैरा हाइड्रॉक्सी ऐसीटोफिनोन बनते हैं।

$$C_6H_5OCOCH_3 \xrightarrow[C_6H_5NO_2]{AlCl_3} p\text{-}HOC_6H_4COCH_3 + o\text{-}HOC_6H_4COCH_3$$

9. **गाटरमान अभिक्रिया** (Gatterman's reaction)—जब फिनोल की HCN तथा HCl से निर्जल $AlCl_3$ की उपस्थिति मे अभिक्रिया कराई जाती है एवं प्राप्त मध्यवर्ती उत्पाद का जल-अपघटन कराया जाता है तो *p* हाइड्रॉक्सी बेन्जैल्डिहाइड बनता है। यह फार्मिलीकरण की एक उपयुक्त विधि है।

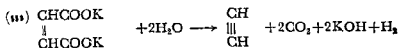
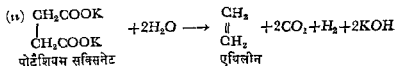
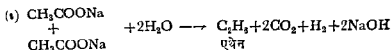
$$C_6H_5OH + HC{\equiv}N \xrightarrow[\text{अनार्द्र } AlCl_3]{HCl} p\text{-}HOC_6H_4\text{—}CH{=}NH \xrightarrow[-NH_3]{HOH} p\text{-}HOC_6H_4\text{—}CH{=}O$$

10. **हॉफमान ब्रोमऐमाइड अभिक्रिया** (Hofmann's Bromamide reaction) (राज० पी०एम०टी०, 1974, 1976, 1978)—इस अभिक्रिया मे ऐमाइड को, ब्रोमीन व कास्टिक क्षार के जलीय विलयन से क्रिया कराके एक ऐमीन मे परिवर्तित किया जाता है, जिसमे कार्बन परमाणुओ की संख्या ऐमाइड मे उपस्थित कार्बन के परमाणुओ की संख्या से एक कम होती है।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow{Br_2+KOH} CH_3NH_2$$
ऐसेट-ऐमाइड — मेथिल ऐमीन

इस प्रकार ऐसेट-ऐमाइड, जिसमे दो कार्बन परमाणु हैं, मेथिल ऐमीन मे परिवर्तित हो जाता है, जिसमे केवल एक कार्बन का परमाणु होता है। क्रियाविधि के लिए अध्याय 17 देखो।

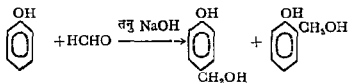
11 **कोल्बे की विद्युत्-अपघटनी अभिक्रिया** (Kolbe's Electrolytic reaction) (राज० पी०एम०टी० 1978)—इस अभिक्रिया मे कार्बोक्सिलिक ऐसिड के सोडियम या पोटैशियम लवण के जलीय विलयन का विद्युत्-अपघटन होने से हाइड्रोकार्बन्स बनते है। ये हाइड्रोकार्बन्स ऐनोड पर निष्कासित होते हैं।

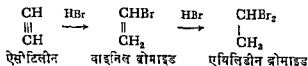
(i) $CH_3COONa + CH_3COONa + 2H_2O \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2 + H_2 + 2NaOH$ (एथेन)

(ii) CH_2COOK—CH_2COOK (पोटैशियम सक्सिनेट) $+ 2H_2O \longrightarrow CH_2{=}CH_2$ (एथिलीन) $+ 2CO_2 + H_2 + 2KOH$

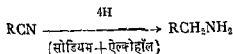
(iii) $CHCOOK{=}CHCOOK$ (मैलिक या फ्यूमेरिक ऐसिड का पोटैशियम लवण) $+ 2H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + 2CO_2 + 2KOH + H_2$

क्रियाविधि के लिए अध्याय 6 देखो।

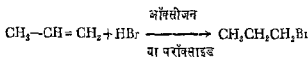
12 **लेडेरर मानेसे अभिक्रिया** (Lederer Mansasse reaction) (राज०, 1974)—इस क्रिया मे फिनोल फार्मेलिन से कम ताप तथा तनु अम्ल या क्षार की उपस्थिति मे अभिक्रिया कर आर्थो और पैरा हाइड्रॉक्सी वेन्जिल ऐल्कोहॉल का मिश्रण देते है।

$$C_6H_5OH + HCHO \xrightarrow{\text{तनु } NaOH} p\text{-}HOC_6H_4CH_2OH + o\text{-}HOC_6H_4CH_2OH$$

13 **मार्कोनीकॉफ का नियम** (Markownikoff's rule) (राज० पी०एम०टी०, 1973 1975, 1977)—असतृप्त हाइड्रोकार्बन्स, हाइड्रोजन हैलाइडो से इस प्रकार क्रिया करते हैं कि हैलोजेन अपने को उस कार्बन परमाणु से बाँधता है जिसके पास कम हाइड्रोजन परमाणु होते हैं और इस प्रकार का सयोग मार्कोनीकॉफ का नियम कहलाता है।

$$\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{CH{\equiv}CH} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{वाइनिल ब्रोमाइड}}{CHBr{=}CH_2} \xrightarrow{HBr} \underset{\text{एथिलिडीन ब्रोमाइड}}{CHBr_2{-}CH_3}$$

क्रियाविधि के लिए अध्याय 7—ऐल्कीन्स को देखो।

14. **मेण्डिअस की अभिक्रिया** (Mendius' reaction)—इस अभिक्रिया म, सोडियम और ऐल्कोहॉल से साइआनाइड, एक प्राथमिक ऐमीन मे अपचित हो जाता है।

$$RCN \xrightarrow[\text{(सोडियम + ऐल्कोहॉल)}]{4H} RCH_2NH_2$$

15 **परॉक्साइड प्रभाव** (Peroxide effect) (राज० पी०एम०टी०, 1977)—जब HBr किसी असतृप्त यौगिक से ऑक्सीजन या परॉक्साइड की अनुपस्थिति मे सयोग करता है तो सयोग मॉर्कोनीकॉफ के नियमानुसार होता है। परन्तु यदि उपरोक्त दोनो मे से कोई भी चीज उपस्थित होती है तो सयोग अपसामान्य (abnormal) होता है। जैसे,

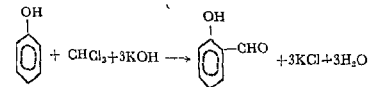
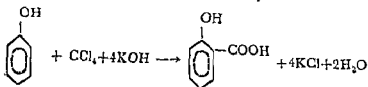
$$CH_3-CH=CH_2+HBr \xrightarrow[\text{या परॉक्साइड}]{\text{ऑक्सीजन}} CH_3CH_2CH_2Br$$

इस अपसामान्य व्यवहार को परॉक्साइड प्रभाव कहते है।

नोट—HCl तथा HI परॉक्साइड की उपस्थिति म भी मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार ही सयोग करते हैं। क्रियाविधि के लिए अध्याय 7 देखो।

16 **राइमर-टीमान अभिक्रिया** (Reimer-Tiemann reaction)—इस अभिक्रिया मे बेन्जीन वलय मे फार्मिलीकरण व कार्बोक्सिलीकरण सरलता से हो जाता है। उदाहरणार्थ,

$$C_6H_5OH + CHCl_3 + 3KOH \longrightarrow C_6H_4(OH)CHO + 3KCl + 3H_2O$$

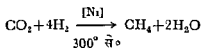
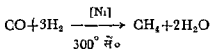
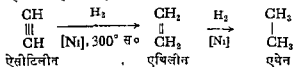
सैलिसिलऐल्डिहाइड
(फार्मिलीकरण)

$$C_6H_5OH + CCl_4 + 4KOH \longrightarrow C_6H_4(OH)COOH + 4KCl + 2H_2O$$

सैलिसिलिक अम्ल
(कार्बोक्सिलीकरण)

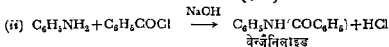
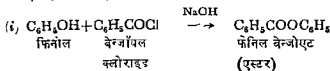
17. साबात्ये और सेण्डेरेन्स की अभिक्रिया (Sabatier and Senderens reaction)—इस अभिक्रिया में हाइड्रोजन और पदार्थ की वाष्प को जब सूक्ष्म विभाजित गर्म किए गए (300° सें०) निकल उत्प्रेरक पर प्रवाहित किया जाता है, तब पदार्थ का अपचयन हो जाता है। उदाहरणार्थ,

$$\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{CH \equiv CH} \xrightarrow[\text{[Ni], 300° से०}]{H_2} \underset{\text{एथिलीन}}{CH_2 = CH_2} \xrightarrow[\text{[Ni]}]{H_2} \underset{\text{एथेन}}{CH_3 - CH_3}$$

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[\text{300° सें०}]{[Ni]} CH_4 + 2H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\text{300° सें०}]{[Ni]} CH_4 + 2H_2O$$

18. शॉटन-बोमॉन की अभिक्रिया (Schotten-Baumann's reaction)—इस क्रिया में NaOH या KOH के सान्द्र विलयन की उपस्थिति में बेन्जॉयल क्लोराइड, हाइड्रॉक्सी यौगिकों या ऐमीनो यौगिकों से क्रिया करके एस्टर या एक प्रतिस्थापी ऐमाइड बनाता है।

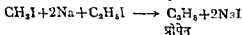
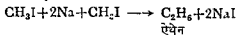
$$(i)\quad \underset{\text{फिनॉल}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{बेन्जॉयल क्लोराइड}}{C_6H_5COCl} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{फेनिल बेन्जोएट (एस्टर)}}{C_6H_5COOC_6H_5}$$

$$(ii)\quad C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCl \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{बेन्जेनिलाइड}}{C_6H_5NH(COC_6H_5)} + HCl$$

19. विलियमसन संश्लेषण (Williamson's synthesis)—जब ऐल्किल हैलाइड्स को सोडियम ऐल्कॉक्साइड्स के साथ गर्म करते है तो ईथर बनते हैं। उदाहरणार्थ,

$$CH_3CH_2I + NaOC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + NaI$$

20. वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz reaction) (राज० पी०एम०टी०, 1973, 1978; यू०पी० इण्टर, 1974)—इस अभिक्रिया में ऐल्किल हैलाइड्स, शुष्क ईथरीय विलयन में स्वच्छ धात्विक सोडियम से क्रिया करके संतृप्त हाइड्रोकार्बन्स के उच्चतर समजातीय यौगिक बनाते हैं।

$$CH_3I + 2Na + CH_3I \longrightarrow \underset{\text{एथेन}}{C_2H_6} + 2NaI$$

$$CH_3I + 2Na + C_2H_5I \longrightarrow \underset{\text{प्रोपेन}}{C_3H_8} + 2NaI$$

क्रियाविधि के लिए अध्याय 6—ऐल्केन्स को देखो।

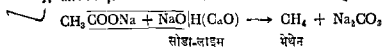
परिशेषिका III

क्या होता है जबकि

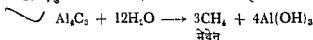
(What Happens When)

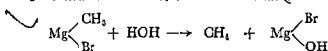
1. सोडियम ऐसीटेट को सोडा-लाइम के साथ गर्म किया जाता है।

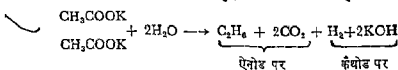
$$CH_3\overline{COONa + NaO}H(CaO) \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

सोडा-लाइम मेथेन

2. ऐलुमिनियम कार्बाइड, जल से क्रिया करता है।

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 3CH_4 + 4Al(OH)_3$$

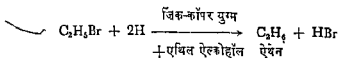
मेथेन

3 मैग्नीशियम मेथिल ब्रोमाइड, जल से क्रिया करता है।

$$Mg\begin{matrix} CH_3 \\ Br \end{matrix} + HOH \longrightarrow CH_4 + Mg\begin{matrix} Br \\ OH \end{matrix}$$

4 पौटैशियम ऐसीटेट विलयन का विद्युत् अपघटन किया जाता है।

$$\begin{matrix} CH_3COOK \\ CH_3COOK \end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow \underbrace{C_2H_6 + 2CO_2}_{\text{ऐनोड पर}} + \underbrace{H_2 + 2KOH}_{\text{कैथोड पर}}$$

यह कोल्बे की अभिक्रिया कहलाती है।

5 ऐल्कोहॉल की उपस्थिति मे ऐथिल ब्रोमाइड की जिंक-कॉपर युग्म (couple) से क्रिया कराई जाती है।

$$C_2H_5Br + 2H \xrightarrow[+\text{एथिल ऐल्कोहॉल}]{\text{जिंक-कॉपर युग्म}} C_2H_6 + HBr$$

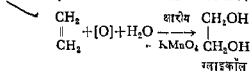
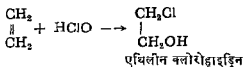
ऐथेन

6. एथिलीन क्षारीय $KMnO_4$ विलयन से क्रिया करती है।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + [O] + H_2O \xrightarrow[KMnO_4]{\text{क्षारीय}} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

ग्लाइकॉल

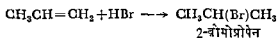
7. एथिलीन, हाइपोक्लोरस ऐसिड से क्रिया करती है।

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HClO \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

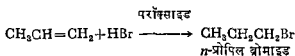
एथिलीन क्लोरोहाइड्रिन

8. HBr प्रोपिलीन से परॉक्साइड की अनुपस्थिति या उपस्थिति में अभिक्रिया करती है। (राज० पी०एम०टी०, 1976)

(*i*) परॉक्साइड की अनपस्थिति मे मारकोनीकॉफ के अनुसार 2-ब्रोमोप्रोपेन बनता है।

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH(Br)CH_3$$

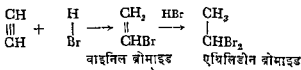
2-ब्रोमोप्रोपेन

(*ii*) परॉक्साइड की उपस्थिति में n-प्रोपिल ब्रोमाइड बनता है।

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{परॉक्साइड}} CH_3CH_2CH_2Br$$

n-प्रोपिल ब्रोमाइड

9. ऐसीटिलीन, HBr से क्रिया करती है।

मार्कोनीकॉफ के नियम के अनुसार अभिक्रिया होती है

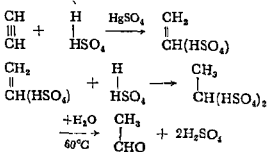
$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

वाइनिल ब्रोमाइड   एथिलिडीन ब्रोमाइड

10. ऐसीटिलीन मर्क्यूरिक सल्फेट की उपस्थिति में तनु सल्फ्यूरिक अम्ल में से प्रवाहित की जाती है।

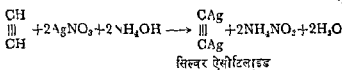
ऐसेट-ऐल्डिहाइड बनता है।

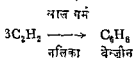
$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ HSO_4 \end{matrix} \xrightarrow{HgSO_4} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(HSO_4) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(HSO_4) \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ HSO_4 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH(HSO_4)_2 \end{matrix}$$

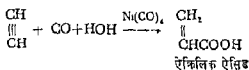
$$\xrightarrow[60°C]{+H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2H_2SO_4$$

11. ऐसीटिलीन की अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट से क्रिया कराई जाती है।
(राज० पी०एम०टी०, 1974, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2AgNO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow \begin{matrix} CAg \\ ||| \\ CAg \end{matrix} + 2NH_4NO_3 + 2H_2O$$

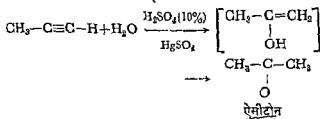
सिल्वर ऐसीटिलाइड

12. ऐसीटिलीन को लाल गर्म नलिका में से प्रवाहित किया जाता है।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

$$3C_2H_2 \xrightarrow[\text{नलिका}]{\text{लाल गर्म}} \underset{\text{बेन्ज़ीन}}{C_6H_6}$$

13 ऐसीटिलीन की निकल कार्बोनिल की उपस्थिति में CO तथा जल से क्रिया कराते हैं। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + CO + HOH \xrightarrow{Ni(CO)_4} \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CHCOOH \end{matrix}$$

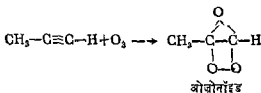
ऐक्रिलिक ऐसिड

14 प्रोपाइन को $HgSO_4$ युक्त तनु H_2SO_4 के घोल में प्रवाहित करते हैं।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

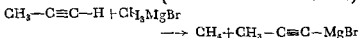
$$CH_3-C\equiv C-H + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4(10\%)} \left[\begin{matrix} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ OH \end{matrix} \right] \longrightarrow \begin{matrix} CH_3-C-CH_3 \\ || \\ O \end{matrix}$$

ऐसीटोन

15. प्रोपाइन की ओज़ोन से अभिक्रिया कराकर क्रियाफल का जल-अपघटन कराया जाता है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

$$CH_3-C\equiv C-H + O_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{C-C}-H \text{ (with } O-O \text{ bridge)}$$

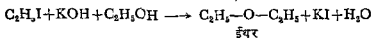
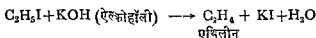
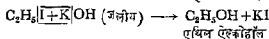
ओज़ोनाइड

$$\xrightarrow[H_2O]{\text{जल-अपघटन}} CH_3COOH + HCOOH$$

16. प्रोपाइन की मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड से क्रिया कराई जाती है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976)

$$CH_3-C\equiv C-H+CH_3MgBr \longrightarrow CH_4+CH_3-C\equiv C-MgBr$$

17. एथिल आयोडाइड जलीय और ऐल्कोहॉली कास्टिक पोटाश से क्रिया करता है। (राज० पी०एम०टी०, 1977)

$$C_2H_5\boxed{I+K}OH \text{ (जलीय)} \longrightarrow \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{C_2H_5OH}+KI$$

$$C_2H_5I+KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4}+KI+H_2O$$

$$C_2H_5I+KOH+C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ईथर}}{C_2H_5-O-C_2H_5}+KI+H_2O$$

ऐल्कोहॉली KOH के साथ मुख्यत दूसरी अभिक्रिया ईथर वाली होती है।

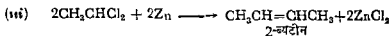
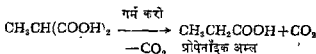
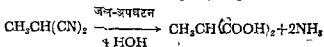
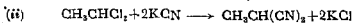
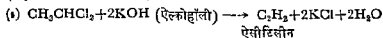
18. एथिलिडीन डाइक्लोराइड (*i*) ऐल्कोहॉली कास्टिक पोटाश, (*ii*) KCN तथा (*iii*) जिंक से क्रिया करता है।

(*i*) $$CH_3CHCl_2+2KOH \text{ (ऐल्कोहॉली)} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिलीन}}{C_2H_2}+2KCl+2H_2O$$

(*ii*) $$CH_3CHCl_2+2KCN \longrightarrow CH_3CH(CN)_2+2KCl$$

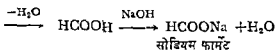
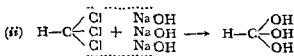
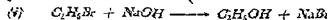
$$CH_3CH(CN)_2 \xrightarrow[+HOH]{\text{जल-अपघटन}} CH_3CH(COOH)_2+2NH_3$$

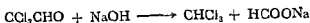
$$CH_3CH(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{\text{गर्म करो}} \underset{\text{प्रोपेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH}+CO_2$$

(*iii*) $$2CH_3CHCl_2+2Zn \longrightarrow \underset{\text{2-ब्यूटीन}}{CH_3CH=CHCH_3}+2ZnCl_2$$

19. (*i*) एथिल ब्रोमाइड और (*ii*) क्लोरोफॉर्म से कास्टिक सोडा क्रिया करता है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

(*i*) $$C_2H_5Br+NaOH \longrightarrow C_2H_5OH+NaBr$$

(*ii*) $$H-C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}+\begin{matrix}NaOH\\NaOH\\NaOH\end{matrix} \longrightarrow H-C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

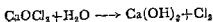
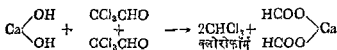
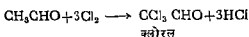
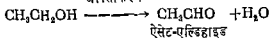
$$\xrightarrow{-H_2O} HCOOH \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{सोडियम फार्मेट}}{HCOONa}+H_2O$$

20. क्लोरल को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ गर्म किया जाता है। क्लोरोफॉर्म बनता है।

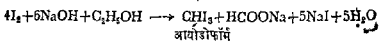
$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

21 एथिल ऐल्कोहॉल को विरजक चूर्ण के साथ गर्म किया जाता है।

$$CaOCl_2+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+Cl_2$$

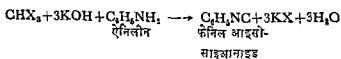
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} \underset{\text{ऐसेट-एल्डिहाइड}}{CH_3CHO} + H_2O$$

$$CH_3CHO+3Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{क्लोरल}}{CCl_3\,CHO}+3HCl$$

$$Ca\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CCl_3CHO \\ + \\ CCl_3CHO \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{2CHCl_3} + \begin{matrix} HCOO \\ HCOO \end{matrix} Ca$$

22. कास्टिक क्षारों की उपस्थिति में एथिल ऐल्कोहॉल, आयोडीन से क्रिया करता है। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1971)

$$4I_2+6NaOH+C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{आयोडोफॉर्म}}{CHI_3}+HCOONa+5NaI+5H_2O$$

23. क्लोरोफॉर्म (या आयोडोफॉर्म) की ऐल्कोहॉली पोटाश और कुछ बूंद ऐनिलीन से क्रिया कराई जाती है।

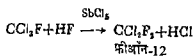
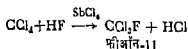
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1975, राज० पी०एम०टी०, 1975)

$$CHX_3+3KOH+\underset{\text{ऐनिलीन}}{C_6H_5NH_2} \longrightarrow \underset{\text{फेनिल आइसो-साइआनाइड}}{C_6H_5NC}+3KX+3H_2O$$

जहां X=Cl या I

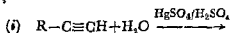
प्राथमिक ऐमीन्स के साथ-साथ हैलोफॉर्म का भी यह एक सूक्ष्म परीक्षण है।

24 कार्बन टेट्राक्लोराइड जब हाइड्रोजन फ्लोराइड से ऐन्टिमनी पेन्टाक्लोराइड की उपस्थिति में क्रिया करता है।

$$CCl_4+HF \xrightarrow{SbCl_5} \underset{\text{फ्रीऑन-11}}{CCl_3F} + HCl$$

$$CCl_3F+HF \xrightarrow{SbCl_5} \underset{\text{फ्रीऑन-12}}{CCl_2F_2}+HCl$$

25. नीचे दिए हुए रासायनिक समीकरणों को पूर्ण करते हुए संतुलित कीजिए ।

(*i*) $R-C\equiv CH+H_2O \xrightarrow{HgSO_4/H_2SO_4}$

(*ii*) $CH\equiv CH+HBr \longrightarrow$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

(उत्तर—(*i*) RCH_2CHO (*ii*) CH_3CHBr_2)

26. एथिल ऐल्कोहॉल से सल्फ्यूरिक ऐसिड क्रिया करता है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1975)

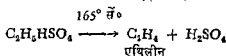
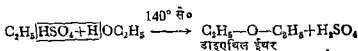
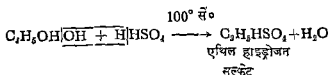
$$C_2H_5OH\boxed{OH + H}HSO_4 \xrightarrow{100^\circ \text{ सें०}} C_2H_5HSO_4+H_2O$$

एथिल हाइड्रोजन सल्फेट

$$C_2H_5\boxed{HSO_4+H}OC_2H_5 \xrightarrow{140^\circ \text{ सें०}} C_2H_5-O-C_2H_5+H_2SO_4$$

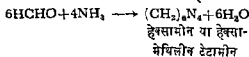
डाइएथिल ईथर

$$C_2H_5HSO_4 \xrightarrow{165^\circ \text{ सें०}} C_2H_4 + H_2SO_4$$

एथिलीन

27. फॉर्मऐल्डिहाइड, अमोनिया से क्रिया करता है।

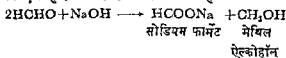
(राज० पी०एम०टी०, 1974)

$$6HCHO+4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4+6H_2O$$

हेक्सामीन या हेक्सा-मेथिलीन टेट्रामीन

यह फॉर्मऐल्डिहाइड की प्ररूपी अभिक्रिया है।

28. फॉर्मऐल्डिहाइड NaOH से क्रिया करता है।

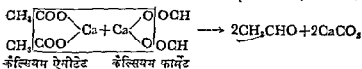
$$2HCHO+NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$

सोडियम फार्मेट मेथिल ऐल्कोहॉल

यह क्रिया कैनिज़ारो-अभिक्रिया कहलाती है।

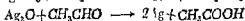
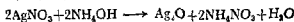
29. कैल्सियम फार्मेट और कैल्सियम ऐसीटेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

$$\begin{matrix} CH_3\boxed{COO} \\ CH_3\boxed{COO} \end{matrix}\!\!>Ca+Ca<\!\!\begin{matrix} \boxed{O}OCH \\ \boxed{O}OCH \end{matrix} \longrightarrow 2CH_3CHO+2CaCO_3$$

कैल्सियम ऐसीटेट   कैल्सियम फार्मेट

30. ऐसेटऐल्डिहाइड अमोनियामय $AgNO_3$ के साथ गर्म किया जाता है।

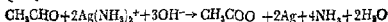
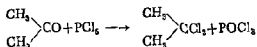
$$2AgNO_3+2NH_4OH \longrightarrow Ag_2O+2NH_4NO_3+H_2O$$

$$Ag_2O+CH_3CHO \longrightarrow 2Ag+CH_3COOH$$

रजत दर्पण

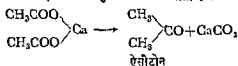
चूँकि $AgNO_3$ और NH_4OH के मिलाने से एक विलेय जटिल आयन $Ag(NH_3)_2^+$ बनता है, इसकी वास्तविक आधुनिक समीकरण निम्न प्रकार होती है :

$$CH_3CHO+2Ag(NH_3)_2^{+}+3OH^{-} \rightarrow CH_3COO^{-}+2Ag+4NH_3+2H_2O$$

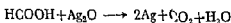
31. ऐसीटोन, PCl_5 से क्रिया करता है।

$$(CH_3)_2CO+PCl_5 \longrightarrow (CH_3)_2CCl_2+POCl_3$$

2, 2 डाइक्लोरो प्रोपेन

32 कैल्सियम ऐसीटेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

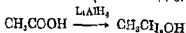
$$(CH_3COO)_2Ca \longrightarrow (CH_3)_2CO+CaCO_3$$

ऐसीटोन

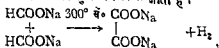
33 (अ) अमोनियामय सिल्वर नाइट्रेट को फार्मिक ऐसिड से क्रिया कराई जाती है।

$$HCOOH+Ag_2O \longrightarrow 2Ag+CO_2+H_2O$$

मुक्त हाइड्रोजन परमाणु की उपस्थिति के कारण फार्मिक ऐसिड अपचायक पदार्थ के रूप में क्रिया करता है।

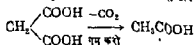
(ब) ऐसीटिक अम्ल को $LiAlH_4$ से अभिक्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, 1975)

$$CH_3COOH \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

34 सोडियम फार्मेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

$$\begin{array}{c} HCOONa \\ + \\ HCOONa \end{array} \xrightarrow{300^\circ \text{ सें०}} \begin{array}{c} COONa \\ | \\ COONa \end{array} + H_2$$

सोडियम ऑक्सेलेट

35 मैलोनिक ऐसिड को उसके गलनांक से ऊपर गर्म किया जाता है।

$$CH_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{-CO_2} CH_3COOH$$

36. (i) एथिल ऐल्कोहॉल, (ii) अमोनिया, (iii) सोडियम ऐसीटेट (iv) ऐनिलीन से; ऐसीटिल क्लोराइड क्रिया करता है।

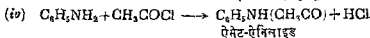
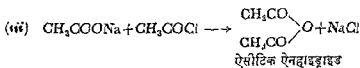
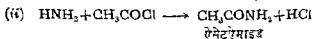
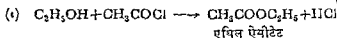
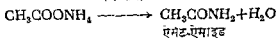
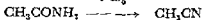
(i) $C_2H_5OH + CH_3COCl \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$
एथिल ऐसीटेट

(ii) $HNH_2 + CH_3COCl \longrightarrow CH_3CONH_2 + HCl$
ऐसेटऐमाइड

(iii) $CH_3COONa + CH_3COCl \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} \!\!> O + NaCl$
ऐसीटिक ऐनहाइड्राइड

(iv) $C_6H_5NH_2 + CH_3COCl \longrightarrow C_6H_5NH(CH_3CO) + HCl$
ऐसेट-ऐनिलाइड

37. अमोनियम ऐसीटेट को शुष्क गर्म किया जाता है।

$$CH_3COONH_4 \xrightarrow{\text{गर्म करो}} CH_3CONH_2 + H_2O$$
एसेट-ऐमाइड

38. ऐसेट-ऐमाइड से फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड क्रिया करता है।

$$CH_3CONH_2 \xrightarrow[(-H_2O)]{PCl_5} CH_3CN$$
मेथिल साइआनाइड

39. ऐसेट-ऐमाइड की ब्रोमीन और कास्टिक सोडा विलयन के साथ क्रिया कराई जाती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973, राज० पी०एम०टी०, 1975)

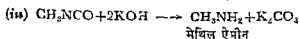
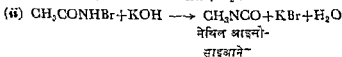
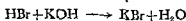
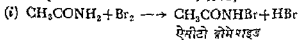
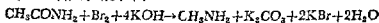
(i) $CH_3CONH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CONHBr + HBr$
ऐसीटो ब्रोमेमाइड

$HBr + KOH \longrightarrow KBr + H_2O$

(ii) $CH_3CONHBr + KOH \longrightarrow CH_3NCO + KBr + H_2O$
मेथिल आइसो-साइआनेट

(iii) $CH_3NCO + 2KOH \longrightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3$
मेथिल ऐमीन

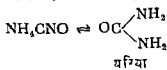
इन सब पदों को जोड़ने से :

$$CH_3CONH_2 + Br_2 + 4KOH \rightarrow CH_3NH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

उच्चतर सजातीय यौगिक से निम्न यौगिक बनाने की यह एक प्रमुख अभिक्रिया है।

40 पोटैशियम साइआनेट और अमोनियम सल्फेट को गर्म किया जाता है।

$$2KCNO+(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4CNO+K_2SO_4$$

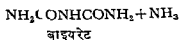
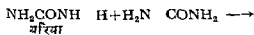
$$NH_4CNO \rightleftharpoons OC\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

यूरिया

विशुद्ध अकार्बनिक पदार्थों से कार्बनिक पदार्थ (यूरिया) बनाने के लिए यह एक प्रमुख अभिक्रिया है।

41 यूरिया को अकेले गर्म किया जाता है।

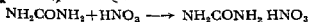
(राज० 1971; राज० पी०एम०टी०, 1975, उदयपुर, 1975)

$$\underset{\text{यूरिया}}{NH_2CONH\ \ H}+H_2N\ \ CONH_2 \longrightarrow$$

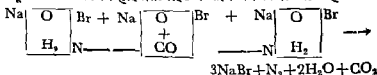
$$\underset{\text{बाइयूरेट}}{NH_2CONHCONH_2}+NH_3$$

42 सान्द्र नाइट्रिक ऐसिड यूरिया के संतृप्त विलयन से क्रिया करती है।

(उदयपुर प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

यूरिया नाइट्रेट बनता है।

$$NH_2CONH_2+HNO_3 \longrightarrow NH_2CONH_2\ HNO_3$$

43 यूरिया को सोडियम हाइपोब्रोमाइट के साथ गर्म किया जाता है।

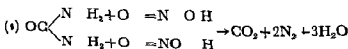
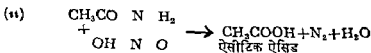
$$\begin{matrix} Na & \boxed{O} & Br + Na & \boxed{O} & Br & + & Na & \boxed{O} & Br \\ & \boxed{H_2} & N- & \boxed{+ \ CO} & & & -N & \boxed{H_2} & \end{matrix} \longrightarrow$$

$$3NaBr+N_2+2H_2O+CO_2$$

यह अभिक्रिया यूरिया मे नाइट्रोजन के आकलन का एक साधन है।

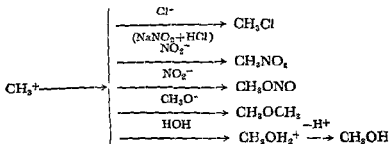
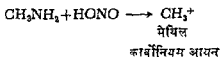
44 यूरिया ऐसेट ऐमाइड और मेथिल ऐमीन अलग अलग नाइट्रस ऐसिड से क्रिया करते हैं। (उदयपुर, 1975, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

$$(i)\ OC\begin{matrix} N\ \ H_2+O\ \ =N\ \ OH \\ N\ \ H_2+O\ \ =NO\ \ \ H \end{matrix} \rightarrow CO_2+2N_2+3H_2O$$

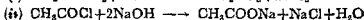
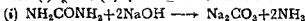
यूरिया

$$(ii)\ \begin{matrix} CH_3CO\ \ N\ \ H_2 \\ + \\ OH\ \ N\ \ O \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{ऐसीटिक ऐसिड}}{CH_3COOH}+N_2+H_2O$$

(*iii*) परिमाणात्मक मात्रा मे नाइट्रोजन निकलती है तथा अनेकों कार्बनिक पदार्थ, जैसे मेथिल ऐल्कोहॉल, नाइट्रो मेथेन, मेथिल नाइट्राइट, डाइमेथिल ईथर आदि बनते है।

$$CH_3NH_2+HONO \longrightarrow \underset{\text{मेथिल कार्बोनियम आयन}}{CH_3^+}$$

$$CH_3^+ \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow[(NaNO_2+HCl)]{Cl^-} CH_3Cl \\ \xrightarrow{NO_2^-} CH_3NO_2 \\ \xrightarrow{NO_2^-} CH_3ONO \\ \xrightarrow{CH_3O^-} CH_3OCH_3 \\ \xrightarrow{HOH} CH_3OH_2^+ \xrightarrow{-H^+} CH_3OH \end{cases}$$

45. (*i*) यूरिया, (*ii*) ऐसीटिल क्लोराइड से कास्टिक सोडा क्रिया करता है।

(*i*) $NH_2CONH_2+2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3+2NH_3$

(*ii*) $CH_3COCl+2NaOH \longrightarrow CH_3COONa+NaCl+H_2O$

46. सूर्य के प्रकाश में बेन्ज़ीन क्लोरीन से अभिक्रिया करती है।

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

बेन्ज़ीन हेक्साक्लोराइड बनता है।

$$C_6H_6+3Cl_2 \xrightarrow{\text{पराबैंगनी प्रकाश}} C_6H_6Cl_6$$

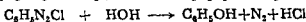
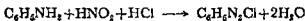
47. फिनोल को जिंक धूल के साथ गर्म किया जाता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1974, राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

$$C_6H_5OH+Zn \xrightarrow{\text{गर्म करो}} \underset{\text{बेन्ज़ीन}}{C_6H_6}+ZnO$$

48. ऐनिलीन नाइट्रस अम्ल से क्रिया करती है और उसके बाद ·कराया जाता है। (राज० पी०एम०टी०, 1975)

$$C_6H_5NH_2+HNO_2+HCl \longrightarrow C_6H_5N_2Cl+2H_2O$$

$$\underset{\text{बेन्ज़ीन डाइऐज़ोनियम क्लोराइड}}{C_6H_5N_2Cl} + HOH \longrightarrow \underset{\text{फिनोल}}{C_6H_5OH}+N_2+HCl$$

49. नाइट्रोबेन्ज़ीन का अम्लीय माध्यम में अपचयन कराया जाता है।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

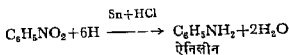
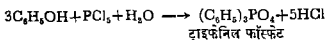
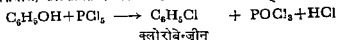
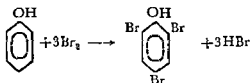
$$C_6H_5NO_2+6H \xrightarrow{Sn+HCl} C_6H_5NH_2+2H_2O$$
ऐनिलीन

50 फिनोल, फॉस्फोरस पेन्टाक्लोराइड से क्रिया करता है।

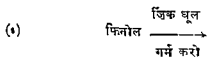
$$C_6H_5OH+PCl_5 \longrightarrow C_6H_5Cl + POCl_3+HCl$$
क्लोरोबेन्ज़ीन

$$3C_6H_5OH+PCl_5+H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_3PO_4+5HCl$$
ट्राइफेनिल फॉस्फेट

51 ब्रोमीन की फिनोल से क्रिया कराई जाती है।

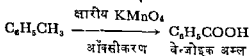
$$C_6H_5OH + 3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH + 3HBr$$

2 4 6 ट्राइ ब्रोमो फिनोल
(श्वेत अवक्षेप)

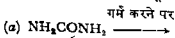
52 नीचे दिए हुए रासायनिक समीकरणों को पूर्ण करते हुए सन्तुलित कीजिए

(i) फिनोल $\xrightarrow[\text{गर्म करो}]{\text{जिंक धूल}}$

(ii) $CH_3CONH_2 \xrightarrow{Br_2+KOH}$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)
[उत्तर (i) बेन्ज़ीन, (ii) CH_3NH_2]

53 टालुईन को क्षारीय $KMnO_4$ के साथ गर्म किया जाता है।
(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1973)

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{ऑक्सीकरण}]{\text{क्षारीय } KMnO_4} C_6H_5COOH$$
बेन्जोइक अम्ल

54 निम्नलिखित समीकरणों की पूर्ति और सतुलन कीजिए

(a) $NH_2CONH_2 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}}$

(b) $HCHO+NH_3 \longrightarrow$ ...

(c) $C_2H_5OH+I_2+KOH \longrightarrow HCOOK+$...$+KI+$...

(d) $RCONH_2+$...$+KOH \longrightarrow KBr+$...$+RNH_2+K_2CO_3$

(e) RNH_2+...$+KOH \longrightarrow RNC+KCl+$...

(f) $CH_3COCH_3+CHCl_3 \longrightarrow$ ...

(g) $HCOOH+$... $\longrightarrow POCl_3+CO+$......

(h) $C_2H_5OC_2H_5+HI \longrightarrow$ ...+......

(i) $NH_2CONH_2+N_3OH+$... $\longrightarrow NaBr+$ ..$+Na_2CO_3$ +......

(राज॰ पी॰एम॰टी॰, 1972)

[उत्तर— (a) $NH_2CONHCONH_2$ (b) $(CH_2)_6N_4$ (c) CHI_3, H_2O
(d) Br_2, H_2O (e) $CHCl_3$, H_2O (f) $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$
(g) PCl_5, 2HCl (h) C_2H_5OH, C_2H_5I (i) Br_2, N_2, H_2O]

55. निम्नलिखित समीकरणों को पूरा कीजिए :

(i) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[250°C]{Cu}$

(ii) $NH_2CONH_2+HCl+NaNO_2 \longrightarrow$

(iii) $CH_3CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5}$

(iv) $CHCl_3+3Zn+3HCl \longrightarrow$

(राज॰ प्रथम वर्ष टी॰डी॰सी॰, 1975)

[उत्तर— (i) CH_3CHO+H_2 (ii) $N_2+CO_2+H_2O$
(iii) CH_3CN+H_2O (iv) $CH_4+3ZnCl_2$]

कुछ प्रमुख रूपान्तरण

(Some Important Conversions)

1 मेथेन से एथेन और एथेन से मेथेन।

(राज० पी०एम०टी०, 1975; प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

(*a*) $CH_4 \xrightarrow{Br_2} CH_3Br \xrightarrow{\text{वुर्ट्स अभिक्रिया}} C_2H_6$

मेथेन — मेथिल ब्रोमाइड (Na+ईथर) — एथेन

(*b*) $C_2H_6 \xrightarrow{Br_2} C_2H_5Br \xrightarrow{\text{जलीय KOH}} C_2H_5OH \xrightarrow{O} CH_3CHO$

एथेन — एथिल ब्रोमाइड — एथिल ऐल्कोहॉल — ऐसेटऐल्डिहाइड

$\xrightarrow{O} CH_3COOH \xrightarrow{NaOH} CH_3COONa \xrightarrow{\text{सोडा-लाइम}} CH_4$

ऐसीटिक अम्ल — के साथ गर्म करो — मेथेन

2 एथेन से प्रोपेन और प्रोपेन से एथेन

(*a*) $C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl \xrightarrow{KCN} C_2H_5CN$

एथिल साइआनाइड

$\xrightarrow[Na+C_2H_5OH]{+4H} C_2H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{HNO_2} C_2H_5CH_2OH$

प्रोपिल ऐमीन — *n*-प्रोपिल ऐल्कोहॉल

$\xrightarrow{PCl_5} C_2H_5CH_2Cl \xrightarrow[+2H]{\text{अपचयन}} CH_3CH_2CH_3$

1-क्लोरो प्रोपेन — प्रोपेन

(*b*) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow[KOH]{\text{जलीय}} CH_3CH_2CH_2OH$

प्रोपेन — 1-प्रोपेनॉल

$$\xrightarrow{O} \underset{\text{प्रोपेनैल}}{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow{O} \underset{\text{प्रोपेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH} \xrightarrow[\text{सोडा, लाइम}]{NaOH+} \underset{\text{एथेन}}{C_2H_6}$$

3. एथेन से एथिलीन और उसके बाद ऐसीटिलीन

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

$$\underset{\text{ऐथेन}}{C_2H_6} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{एथिल ब्रोमाइड}}{C_2H_5Br} \xrightarrow[(-HBr)]{\text{ऐल्कोहॉली } KOH} \underset{\text{एथिलीन}}{C_2H_4} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{एथिलीन डाइ-ब्रोमाइड}}{C_2H_4Br_2}$$

$$\xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} CH \equiv CH$$

एथीन से प्रोपीन और प्रोपीन से एथीन

(i)
$$\underset{\text{एथिलीन}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{एथिल हाइड्रोजन सल्फेट}}{CH_3-CH_2HSO_4} \xrightarrow{HOH} \underset{\text{एथिल ऐल्कोहॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{O} CH_3CHO$$

$$\xrightarrow[\text{जल-अपघटन}]{CH_3MgI} \underset{\text{आइसो प्रोपिल ऐल्कोहॉल}}{(CH_3)_2CHOH} \xrightarrow[-H_2O]{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3-CH=CH_2}$$

(ii)
$$\underset{\text{प्रोपीन}}{CH_3CH=CH_2} \xrightarrow[\text{परॉक्साइड}]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[KOH]{\text{जलीय}}$$

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{O} \underset{\text{प्रोपेनॉइक अम्ल}}{CH_3CH_2COOH}$$

$$\xrightarrow[\text{को गर्म करो}]{\text{अमोनियम लवण}} CH_3CH_2CONH_2 \xrightarrow[+KOH]{Br_2} \underset{\text{एथिल ऐमीन}}{CH_3CH_2NH_2}$$

$$\xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{सान्द्र } H_2SO_4} \underset{\text{एथीन}}{CH_2=CH_2}$$

5. एथाइन से एथेन

$$\underset{\text{ऐसीटिलीन}}{CH\equiv CH} \xrightarrow[(Ni)]{H_2} \underset{\text{एथिलीन}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow[(Ni)]{H_2} \underset{\text{एथेन}}{CH_3-CH_3}$$

6 एथाइन से प्रोपाइन और प्रोपाइन से एथाइन

$$\text{(i)}\ CH\equiv CH \xrightarrow{Na} CH\equiv C-Na \xrightarrow{CH_3I} \underset{\text{प्रोपाइन}}{CH\equiv C-CH_3}$$

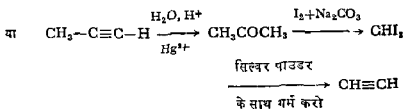
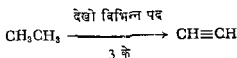
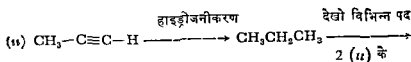
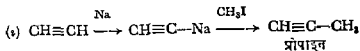
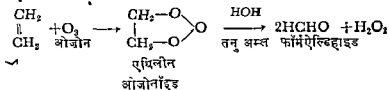
$$\text{(ii)}\ CH_3-C\equiv C-H \xrightarrow{\text{हाइड्रोजनीकरण}} CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{2 (ii) के}]{\text{देखो विभिन्न पद}}$$

$$CH_3CH_3 \xrightarrow[\text{3 के}]{\text{देखो विभिन्न पद}} CH\equiv CH$$

या $$CH_3-C\equiv C-H \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,\ H^+} CH_3COCH_3 \xrightarrow{I_2+Na_2CO_3} CHI_3$$

$$\xrightarrow[\text{के साथ गर्म करो}]{\text{सिल्वर पाउडर}} CH\equiv CH$$

7 एथीन से मेथेनैल

$$\underset{CH_2}{\overset{CH_2}{\|}} + \underset{\text{ओजोन}}{O_3} \longrightarrow \underset{\text{एथिलीन ओजोनाइड}}{\begin{matrix} CH_2-O \\ | \quad\quad \rangle O \\ CH_2-O \end{matrix}} \xrightarrow[\text{तनु अम्ल}]{HOH} \underset{\text{फॉर्मऐल्डिहाइड}}{2HCHO} + H_2O_2$$

8 ऐसीटिक अम्ल से एथेन (पी०एम०टी०, 1971)

$$CH_3COOH \xrightarrow{KOH} CH_3COOK \xrightarrow[\text{कोल्बे अभिक्रिया}]{\text{वैद्युत अपघटन}} C_2H_6$$

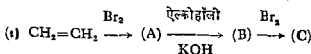
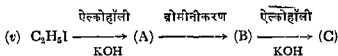
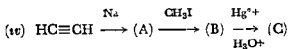
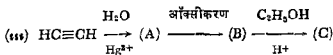
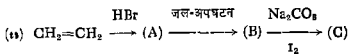
9. निम्न परिवर्तनो मे कोष्ठक मे दिए गए यौगिको को पहचानो :—

$$\text{(i)}\ CH_2=CH_2 \xrightarrow{Br_2} (A) \xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} (B) \xrightarrow{Br_2} (C)$$

(ii) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} (A) \xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} (B) \xrightarrow[I_2]{Na_2CO_3} (C)$

(iii) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O} (A) \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} (B) \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH} (C)$

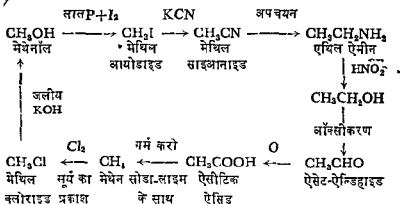
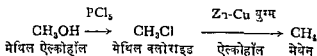
(iv) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{Na} (A) \xrightarrow{CH_3I} (B) \xrightarrow[H_3O^+]{Hg^{2+}} (C)$

(v) $C_2H_5I \xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} (A) \xrightarrow{\text{ब्रोमीनीकरण}} (B) \xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} (C)$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

[उत्तर—(i) (A) $CH_2Br\ CH_2Br$, (B), $CHBr{=}CH_2$, (C), $CHBr_2{-}CH_2B$
(ii) (A), CH_3CH_2Br, (B), CH_3CH_2OH, (C), CHI_3
(iii) (A), CH_3CHO, (B), CH_3COOH, (C, $CH_3COOC_2H_5$
(iv) (A), $HC{\equiv}CNa$, (B), $HC{\equiv}C\ CH_3$, (C), CH_3COCH_3
(v) (A), C_2H_4; (B), $C_2H_4Br_2$ (C), C_2H_2]

10. मेथेनॉल से ऐथेनॉल और एथेनॉल से मेथेनॉल।
(राज० 1974; राज० पी०एम०टी०, 1974, 1978)

CH_3OH (मेथेनॉल) $\xrightarrow{\text{लाल}\ P+I_2}$ CH_3I (मेथिल आयोडाइड) $\xrightarrow{KCN}$ CH_3CN (मेथिल साइआनाइड) $\xrightarrow{\text{अपचयन}}$ $CH_3CH_2NH_2$ (एथिल ऐमीन) $\xrightarrow{HNO_2}$ CH_3CH_2OH $\xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}}$ CH_3CHO (ऐसेट-ऐल्डिहाइड) $\xrightarrow{O}$ CH_3COOH (ऐसीटिक ऐसिड) $\xrightarrow{\text{गर्म करो सोडा-लाइम के साथ}}$ CH_4 (मेथेन) $\xrightarrow[\text{सूर्य का प्रकाश}]{Cl_2}$ CH_3Cl (मेथिल क्लोराइड) $\xrightarrow{\text{जलीय KOH}}$ CH_3OH

11. मेथेनॉल से मेथेन

CH_3OH (मेथिल ऐल्कोहॉल) $\xrightarrow{PCl_5}$ CH_3Cl (मेथिल क्लोराइड) $\xrightarrow[\text{ऐल्कोहॉल}]{Zn\text{-}Cu\ \text{युग्म}}$ CH_4 (मेथेन)

12 मेथनाइक अम्ल से एथनाइक अम्ल और एथनाइक अम्ल से मथनाइक अम्ल। (राज० पी०एम०टी० 1971)

(a) $HCOOH \xrightarrow{\text{चूना}} (HCOO)_2Ca$ (कैल्सि० फार्मेट) $\xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} HCHO$ (फार्म ऐल्डिहाइड)

फार्मिक ऐसिड

$HCHO \xrightarrow{2H} CH_3OH$ (मेथिल एल्कोहाल) $\xrightarrow{\text{लाल } P+I_2} CH_3I$ (मेथिल ऐमीन)

$CH_3I \xrightarrow{KCN} CH_3CN$ (मेथिन साइआनाइड) $\xrightarrow{2HOH} CH_3COOH$ (एसीटिक ऐसिड)

(b) CH_3COOH (ऐसीटिक ऐसिड) $\xrightarrow{NH_3} CH_3COONH_4$ (अमोनियम ऐमीटट) $\xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} CH_3CONH_2$ (ऐसेट ऐमाइड)

$CH_3CONH_2 \xrightarrow{Br_2+KOH} CH_3NH_2$ (मेथिल ऐमीन)

$CH_3NH_2 \xrightarrow{HNO_2} CH_3OH$ (मेथिल ऐल्कोहाल) $\xrightarrow{O} HCHO$ (फार्म ऐल्डिहाइड) $\xrightarrow{O} HCOOH$ (फार्मिक ऐसिड)

13 मथिल एमीन से एथिल एमीन और एथिल एमीन से मथिल एमीन (राज० पी०एम०टी० 1974 1975)

(a) CH_3NH_2 (मेथिल ऐमीन) $\xrightarrow{HNO_2} CH_3OH \xrightarrow{P+I_2} CH_3I \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow{4H} CH_3CH_2NH_2$

$CH_3NH_2 \xrightarrow{NOCl} CH_3Cl \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow{4H} CH_3CH_2NH_2$

(b) $CH_3CH_2NH_2$ (एथिल ऐमीन) $\xrightarrow{HNO_2} CH_3CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CHO \xrightarrow{O} CH_3COOH$

$CH_3COOH \xrightarrow{NH_3} CH_3COONH$ (अमोनियम ऐसीटट) $\xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} CH_3CONH_2$ (ऐसेट एमाइड) $\xrightarrow{Br_2+KOH} CH_3NH_2$ (मेथिल ऐमीन)

(हाफमान की अभिक्रिया)

14 ऐसीटिल क्लोराइड से मेथिल ऐमीन।

$$CH_3COCl \xrightarrow{NH_3} CH_3CONH_2 \xrightarrow[\text{हॉफमान की अभिक्रिया}]{Br_2+KOH} CH_3NH_2$$

ऐमीटिल क्लोराइड — मेथिल ऐमीन

15. मेथेनाइक ऐसिड से ऑक्सेलिक ऐसिड। (राज० पी०एम०टी०, 1975)

$$\underset{\text{फार्मिक ऐसिड}}{HCOOH} \xrightarrow{NaOH} \underset{\text{सोडि० फार्मेट}}{HCOONa} \xrightarrow{360^\circ \text{ सें०}} \underset{\text{सोडि० ऑक्सेलेट}}{\begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix}}$$

$$\xrightarrow[\text{साथ उबालो}]{\text{दूधिया चूने के}} \underset{\text{कैल्सि० ऑक्सेलेट}}{\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \rangle Ca} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{तनु}} \underset{\text{ऑक्सेलिक ऐसिड}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}}$$

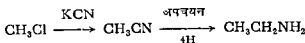
16 ऑक्सेलिक ऐसिड से मेथेनॉइक ऐसिड। (राज० पी०एम०टी०, 1978)

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow[110^\circ \text{ सें०}]{\text{ग्लिसरॉल}} HCOOH + CO_2$$

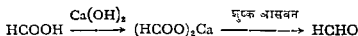
17 एक ऐसीटिलीन से एक कार्बोक्सिलिक अम्ल।

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} \xrightarrow[HgSO_4,\ 80^\circ \text{ सें०}]{20\% H_2SO_4} \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} \underset{\text{ऐसीटिक अम्ल}}{CH_3COOH}$$

18 एक ऐल्किल हैलाइड से एक प्राथमिक ऐमीन जिसमे एक कार्बन परमाणु अधिक हो।

$$CH_3Cl \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow[4H]{\text{अपचयन}} CH_3CH_2NH_2$$

इस प्रकार मेथिल क्लोराइड से, जिसमे एक कार्बन परमाणु है, एथिल-एमीन प्राप्त होता है जिसमे दो कार्बन परमाणु है।

19. फार्मिक अम्ल से फॉर्मऐल्डिहाइड (पी०एम०टी०, 1974)

$$HCOOH \xrightarrow{Ca(OH)_2} (HCOO)_2Ca \xrightarrow{\text{शुष्क आसवन}} HCHO$$

20 एक ऐल्कोहॉल से एक दूसरे ऐल्कोहॉल मे जिसमे एक कार्बन परमाणु अधिक हो। देखो 10।

21 एक ऐसिड क्लोराइड से एक प्राथमिक ऐमीन। देखो 14।

22 एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से एक डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल। देखो 15।

23 एक मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल से उसके उच्च सजात मे। देखो 12 (i)

24 एथिल एमीन से एसेट ऐमाइड। (राज० पी०एम०टी०, 1971)

$$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{HNO_2} C_2H_5OH \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} CH_3COOH$$

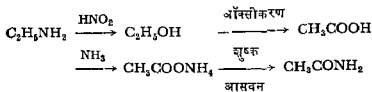
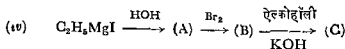
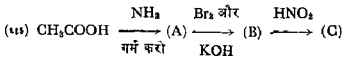
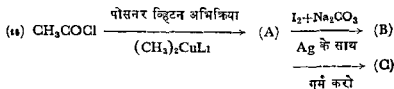
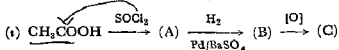
$$\xrightarrow{NH_3} CH_3COONH_4 \xrightarrow[\text{आसवन}]{\text{शुष्क}} CH_3CONH_2$$

25 निम्न परिवर्तनो में कोष्ठक मे दिए गए यौगिकों को पहचानो :

(i) $CH_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} (A) \xrightarrow[Pd/BaSO_4]{H_2} (B) \xrightarrow{[O]} (C)$

(ii) $CH_3COCl \xrightarrow[(CH_3)_2CuLi]{\text{पोसनर व्हिटन अभिक्रिया}} (A) \xrightarrow{I_2+Na_2CO_3} (B) \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{\text{Ag के साथ}} (C)$

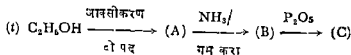
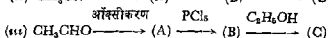
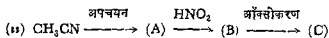
(iii) $CH_3COOH \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{NH_3} (A) \xrightarrow[KOH]{Br_2 \text{ और}} (B) \xrightarrow{HNO_2} (C)$

(iv) $C_2H_5MgI \xrightarrow{HOH} (A) \xrightarrow{Br_2} (B) \xrightarrow[KOH]{\text{ऐल्कोहॉली}} (C)$

[उत्तर—(i) (A), CH_3COCl, (B), CH_3CHO, (C), CH_3COOH
(ii) (A), CH_3COCH_3, (B), CHI_3, (C), C_2H_2
(iii) (A), CH_3CONH_2, (B), CH_3NH_2, (C), CH_3OH
(iv) (A), C_2H_6, (B), C_2H_5Br, (C), C_2H_4]

26 निम्न मे A B व C उत्पादों को ज्ञात कीजिए —

(i) $C_2H_5OH \xrightarrow[\text{दो पद}]{\text{ऑक्सीकरण}} (A) \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{NH_3/} (B) \xrightarrow{P_2O_5} (C)$

(ii) $CH_3CN \xrightarrow{\text{अपचयन}} (A) \xrightarrow{HNO_2} (B) \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} (C)$

(iii) $CH_3CHO \xrightarrow{\text{ऑक्सीकरण}} (A) \xrightarrow{PCl_5} (B) \xrightarrow{C_2H_5OH} (C)$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1972)

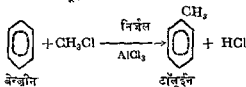
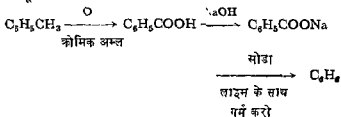
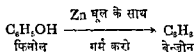
[उत्तर—(i) (A), CH_3COOH, (B), CH_3CONH_2, (C), CH_3CN
(ii) (A), $CH_3CH_2NH_2$, (B), CH_3CH_2OH, (C), CH_3CHO
(iii) (A), CH_3COOH, (B), CH_3COCl, (C), $CH_3COOC_2H_5$]

27 बेन्जीन से टॉलूईन।

$$C_6H_6 \text{ (बेन्ज़ीन)} + CH_3Cl \xrightarrow[AlCl_3]{\text{निर्जल}} C_6H_5CH_3 \text{ (टॉलूईन)} + HCl$$

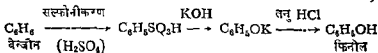
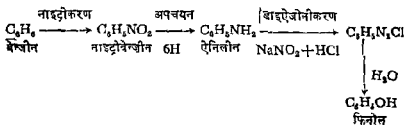
28 टॉलूईन से बेन्जीन।

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{क्रोमिक अम्ल}]{O} C_6H_5COOH \xrightarrow{NaOH} C_6H_5COONa \xrightarrow[\text{लाइम के साथ गर्म करो}]{\text{सोडा}} C_6H_6$$

29 फिनोल से बेन्जीन।

$$C_6H_5OH \text{ (फिनोल)} \xrightarrow[\text{गर्म करो}]{\text{Zn धूल के साथ}} C_6H_6 \text{ (बेन्जीन)}$$

30 बेन्जीन से फिनोल। (राज० पी०एम०टी०, 1975, 1978)

$$C_6H_6 \text{ (बेन्जीन)} \xrightarrow[(H_2SO_4)]{\text{सल्फोनीकरण}} C_6H_5SO_3H \xrightarrow{KOH} C_6H_5OK \xrightarrow{\text{तनु } HCl} C_6H_5OH \text{ (फिनोल)}$$

अथवा

$$C_6H_6 \text{ (बेन्जीन)} \xrightarrow{\text{नाइट्रीकरण}} C_6H_5NO_2 \text{ (नाइट्रोबेन्जीन)} \xrightarrow[6H]{\text{अपचयन}} C_6H_5NH_2 \text{ (ऐनिलीन)} \xrightarrow[NaNO_2+HCl]{\text{डाइऐज़ोनीकरण}} C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5OH \text{ (फिनोल)}$$

31 एक ऐरोमैटिक हाइड्रोकार्बन से उसके हाइड्रॉक्सी व्युत्पन्न मे। देखो 30।

32 ऐसेटऐल्डिहाइड से लैक्टिक अम्ल (राज०, 1974)

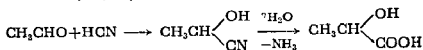
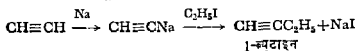
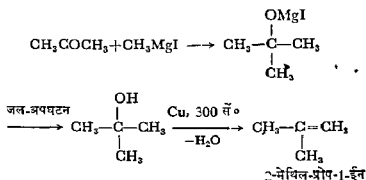
$$CH_3CHO + HCN \longrightarrow CH_3CH\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \xrightarrow[-NH_3]{?H_2O} CH_3CH\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

33 एथाइन से 1-ब्यूटाइन (राज०, 1974)

$$CH\equiv CH \xrightarrow{Na} CH\equiv CNa \xrightarrow{C_2H_5I} \underset{\text{1-ब्यूटाइन}}{CH\equiv CC_2H_5} + NaI$$

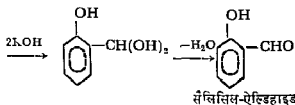
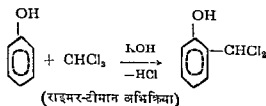
34 ऐसीटोन से 2-मेथिल-1 प्रोपीन

$$CH_3COCH_3 + CH_3MgI \longrightarrow CH_3-\overset{OMgI}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3$$

$$\xrightarrow{\text{जल-अपघटन}} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{Cu,\ 300\ \text{सें०}} \underset{\text{2-मेथिल-प्रोप-1-ईन}}{CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH_2}$$

35 फिनोल से सैलिसिल ऐल्डिहाइड (राज०, 1974)

$$C_6H_5OH + CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{KOH} C_6H_4(OH)CHCl_2$$

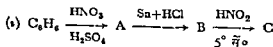
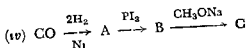
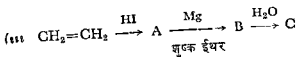
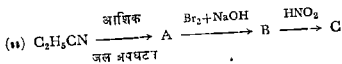
(राइमर-टीमान अभिक्रिया)

$$\xrightarrow{2KOH} C_6H_4(OH)CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{सैलिसिल-ऐल्डिहाइड}}{C_6H_4(OH)CHO}$$

36 निम्न अभिक्रिया-अनुक्रमों मे A, B और C यौगिकों के नाम बताइए :

(i) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow{Sn+HCl} B \xrightarrow[5°\ \text{सें०}]{HNO_2} C$

(ii) $C_2H_5CN \xrightarrow[\text{जल अपघटन}]{\text{आंशिक}} A \xrightarrow{Br_2+NaOH} B \xrightarrow{HNO_2} C$

(iii) $CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HI} A \xrightarrow[\text{शुष्क ईथर}]{Mg} B \xrightarrow{H_2O} C$

(iv) $CO \xrightarrow[Ni]{2H_2} A \xrightarrow{PI_3} B \xrightarrow{CH_3ONa} C$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1975)

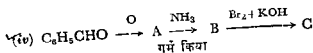
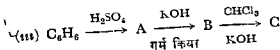
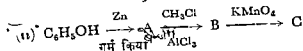
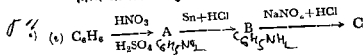
[उत्तर—(i) A, $C_6H_5NO_2$, B, $C_6H_5NH_2$, C, $C_6H_5N_2Cl$
(ii) A, $C_2H_5CONH_2$, B, $C_2H_5NH_2$; C, C_2H_5OH
(iii) A, C_2H_5I, B, C_2H_5MgI, C, C_2H_6
(iv) A, CH_3OH, B, CH_3I, CH_3OCH_3]

निम्न अभिक्रिया-अनुक्रमों में A, B और C के नाम बताइए —

(i) $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} A \xrightarrow{Sn+HCl} B \xrightarrow{NaNO_2+HCl} C$

(ii) $C_6H_5OH \xrightarrow[\text{गर्म किया}]{Zn} A \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} B \xrightarrow{KMnO_4} C$

(iii) $C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} A \xrightarrow[\text{गर्म किया}]{KOH} B \xrightarrow[KOH]{CHCl_3} C$

(iv) $C_6H_5CHO \xrightarrow{O} A \xrightarrow[\text{गर्म किया}]{NH_3} B \xrightarrow{Br_2+KOH} C$

[उत्तर—(i) A, $C_6H_5NO_2$, B, $C_6H_5NH_2$, C, $C_6H_5N_2Cl$
(ii) A, C_6H_6, B, $C_6H_5CH_3$, C, C_6H_5COOH
(iii) A, $C_6H_5SO_3H$, B, C_6H_5OH, $C_6H_4(OH)CHO$ (ऑर्थो)
(iv) A, C_6H_5COOH, B, $C_6H_5CONH_2$, C, $C_6H_5NH_2$]

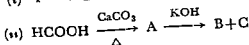
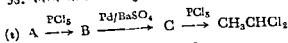
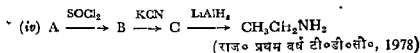
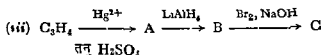
38. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में A B और C को पहचानिए :—

(i) $A \xrightarrow{PCl_5} B \xrightarrow{Pd/BaSO_4} C \xrightarrow{PCl_5} CH_3CHCl_2$

(ii) $HCOOH \xrightarrow[\Delta]{CaCO_3} A \xrightarrow{KOH} B+C$

(iii) $C_3H_4 \xrightarrow[\text{तनु } H_2SO_4]{Hg^{2+}} A \xrightarrow{LiAlH_4} B \xrightarrow{Br_2, NaOH} C$

(iv) $A \xrightarrow{SOCl_2} B \xrightarrow{KCN} C \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3CH_2NH_2$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1978)

[उत्तर—(i) A, CH_3COOH ; B, CH_3COCl , C, CH_3CHO

(ii) A, HCHO , B, CH_3OH , C, HCOOH

(iii) A, CH_3COCH_3 ; B, $CH_3CH(OH)CH_3$; C, $CHBr_3$

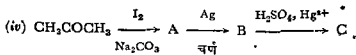
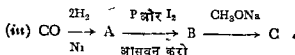
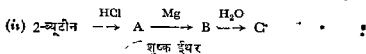
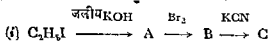
(iv) A, CH_3OH , B, CH_3Cl , C, CH_3CN]

39. निम्न अभिक्रिया अनुक्रमों में उत्पाद B और C को पहचानिए :—

(i) $C_2H_5I \xrightarrow{\text{जलीय}KOH} A \xrightarrow{Br_2} B \xrightarrow{KCN} C$

(ii) 2-ब्यूटीन $\xrightarrow{HCl} A \xrightarrow[\text{शुष्क ईथर}]{Mg} B \xrightarrow{H_2O} C$

(iii) $CO \xrightarrow[Ni]{2H_2} A \xrightarrow[\text{आसवन करो}]{P \text{ और } I_2} B \xrightarrow{CH_3ONa} C$

(iv) $CH_3COCH_3 \xrightarrow[Na_2CO_3]{I_2} A \xrightarrow[\text{चूर्ण}]{Ag} B \xrightarrow{H_2SO_4, Hg^{2+}} C$

(राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

[उत्तर—(i) B, C_2H_5Br ; C, C_2H_5CN

(ii) B, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\,(MgCl)$, C, C_4H_{10}

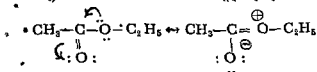
(iii) B, CH_3I ; C, $CH_3—O—CH_3$

(iv) B, $CH\equiv CH$; C, CH_3CHO]

समझाओ कि क्यों ?–

1. ऐसीटोन HCN के साथ योगात्मक अभिक्रिया देता है, एथिल ऐसीटेट नहीं।
(राज० पी०एम०टी०, 1975)

ऐसीटोन के अणु मे कार्बोनिल समूह होने के कारण यह HCN से अभिक्रिया कर न्यूक्लिओफिलिक योगात्मक यौगिक बनाता है। एथिल ऐसीटेट में अनुनाद (जो निम्न दर्शित है) के कारण स्वतन्त्र कार्बोनिल समूह नही होता।

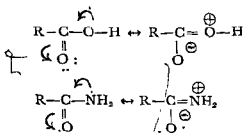
$$CH_3-\underset{\underset{:\ddot{O}:}{\|}}{C}-\ddot{O}-C_2H_5 \leftrightarrow CH_3-\underset{\underset{:\ddot{O}:^{\ominus}}{|}}{C}=\overset{\oplus}{O}-C_2H_5$$

ऐसीटोन का अणु अनुनाद नही दर्शाता।

2. कार्बोक्सिलिक अम्ल न तो ऑक्सिम बनाते हैं और न ही कार्बोनिल समूह के अन्य गुण दर्शाते हैं यद्यपि उनकी सरचना $RC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$ है।

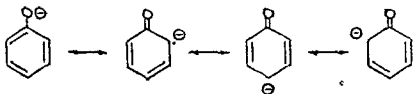
(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976 1979; राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

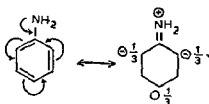
जैसा प्रश्न 1 मे बताया गया है एस्टर्स की ही भांति ऐसिड और उनके ऐमाइड भी अनुनाद दर्शाते है और इसी से उनके अणुओ मे स्वतन्त्र कार्बोनिल समूह नही होता।

$$R-\underset{\underset{\ddot{O}:}{\|}}{C}-\ddot{O}-H \leftrightarrow R-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{C}=\overset{\oplus}{O}-H$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{N}H_2 \leftrightarrow R-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{C}=\overset{\oplus}{N}H_2$$

3. एथेनॉल फिनोल की अपेक्षा कम अम्लीय होता है।

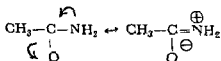
(राज० पी०एम०टी०, 1975, 1976, 1977;
राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

फिनोल अम्लीय होता है जबकि ऐल्काहाल उदासीन होता है। इसका कारण कारण यह है कि ऐल्काहॉल का ऐल्कॉक्साइड आयन (RO^-) अनुनाद नहीं दर्शाता है अत इसमे स्थायित्व नही आ पाता। फिनोल मे फिनाक्साइड आयन के ऋणावेश का अनुनाद के कारण विस्थानीकरण हो जाता है। इसके फलस्वरूप फिनाक्साइड आयन स्थायी हो जाता है और प्रोटॉन सरलता से निष्कासित हो जाता है (अम्लीय गुण)।

4 **ऐनिलीन अमोनिया से कम क्षारकीय है।**

इसका कारण यह है कि ऐनिलीन अनुनाद दर्शाता है जबकि अमोनिया नही। अनुनाद के फलस्वरूप ऐनिलीन के नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म कम उपलब्ध होता है अत इसे कम क्षारकीय बनाता है।

5. **एथिल ऐमीन क्षारकीय होती है जबकि ऐसेट ऐमाइड उदासीन।**

(राज० पी०एम०टी० 1977, प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

इसे भी अनुनाद की सहायता से समझाया जा सकता है। यहा ऐसेटऐमाइड अनुनाद दर्शाता है जबकि एथिल ऐमीन नही। अनुनाद के कारण ऐसेटऐमाइड के नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म सरलता से उपलब्ध नही होता जबकि एथिल ऐमीन के नाइट्रोजन परमाणु पर यह उपलब्ध है अत: यह क्षार की भांति कार्य करती है।

$$CH_3-\underset{\underset{O}{|}}{C}-NH_2 \leftrightarrow CH_3-\underset{\underset{O^{\ominus}}{|}}{C}=\overset{\oplus}{N}H_2$$

(नाइट्रोजन पर एकाकी इलक्ट्रान युग्म नही होने के कारण अणु उदासीन होता है।)

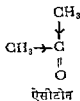
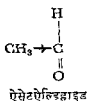
6 ऐसीटोन ऐसेटऐल्डिहाइड से कम क्रियाशील है।

(राज० पी०एम०टी०, 1975)

इसे प्रेरणिक प्रभाव के आधार पर समझाया जा सकता है। जब भी कोई ऐल्किल समूह (+I समूह) कार्बोनिल समूह से सलगित होता है तो कार्बोनिल समूह के कार्बन पर धनावेश कम हो जाता है। अत उस पर न्यूक्लिओफिल का आक्रमण कम तीव्रता से होता है और इसीलिए ऐसे पदार्थ कम क्रियाशील होते हैं। कार्बोनिल समूह से जितने ही अधिक +I समूह सलगित होंगे उतना ही यौगिक कम क्रियाशील होगा। ऐ०टऐल्डिहाइड और ऐसीटोन में प्रेरणिक प्रभाव नीचे दर्शाए गए हैं —

$$CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}$$

ऐसेटऐल्डिहाइड

$$CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{\downarrow}}{C}}$$

ऐसीटोन

उपरोक्त आधार पर स्पष्ट है कि ऐसटऐल्डिहाइड ऐसीटोन की अपेक्षा अधिक सक्रिय होता है।

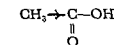
7 ऐसीटिक अम्ल फार्मिक अम्ल की तुलना मे दुर्बल अम्ल है।

(राज० पी०एम०टी०, 1977, प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1979)

चूंकि ऐसीटिक अम्ल मे मेथिल समूह (+I समूह) उपस्थित होता है अतः उसके अणु में प्रोटान के निष्कासन की प्रवृत्ति कम हो जाती है, जिसके फलस्वरूप यह कम अम्लीय गुण दिखाता है। फार्मिक अम्ल का अणु कोई प्रेरणिक प्रभाव नहीं दर्शाता। अत यह ऐसीटिक अम्ल से अधिक अम्लीय है।

$$CH_3 \rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH$$

(+I प्रभाव उपस्थित)

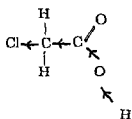
$$H - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - OH$$

(कोई प्रेरणिक प्रभाव नहीं)

8. क्लोरोऐसीटिक अम्ल, ऐसीटिक अम्ल की अपेक्षा अधिक प्रबल अम्ल होता है जबकि क्लोरएमीन अमोनिया की तुलना में दुर्बल बेस होता है।

(राज० पी०एम०टी०, 1979)

क्लोरोऐसीटिक अम्ल में क्लोरीन परमाणु के −I प्रभाव के कारण C—Cl बन्ध का इलेक्ट्रान युग्म क्लोरीन के अधिक समीप आ जाता है जिसके कारण

कार्बोक्सिल समूह का हाइड्रोजन सरलता से प्रोटान के रूप मे निकल जाता है। और इसी से क्लोरोऐसीटिक अम्ल प्रबल अम्ल की भाँति कार्य करता है।

$$Cl \leftarrow \overset{H}{\underset{H}{C}} \leftarrow C \overset{O}{\underset{O \leftarrow H}{\diagdown}}$$

क्षारो मे ठीक इससे विपरीत होता है जहा —I समूह की उपस्थिति से क्षारक के क्षारकीय गुण कम हो जाते हैं।

$Cl \leftarrow \underset{H}{N}-H$	$H-\underset{H}{N}-H$
(—I प्रभाव के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म कम उपलब्ध है अत कम क्षारकीय है।)	(कोई प्रेरणिक प्रभाव नही होने के कारण नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म अधिक उपलब्ध होते है अत अधिक क्षारकीय है।)

9. RNH_2 की बेसिक प्रकृति NH_3 की तुलना मे अधिक होती है यदि, R एक ऐल्किल ग्रुप है तो, और यदि R ऐरिल ग्रुप है तो यह कम बेसिक होगा। (राज० प्रथम वर्ष टी०डी०सी०, 1976, 1979, राज० पी०एम०टी०, 1979)

ऐल्किल समूह +I प्रभाव दर्शाता है अत ऐल्किल ऐमीन मे नाइट्रोजन परमाणु पर अमोनिया की अपेक्षा एकाकी इलेक्ट्रान युग्म अधिक उपलब्ध होता है। इसी कारण ऐल्किल ऐमीन अधिक क्षारीय होता है।

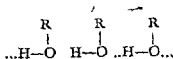
$$R \rightarrow NH_2 \qquad H-NH_2$$

यदि R कोई ऐरिल समूह है तो अनुनाद के कारण जैसा प्रश्न 4 मे भी बताया गया है। नाइट्रोजन परमाणु पर एकाकी इलेक्ट्रान युग्म कम उपलब्ध होगा। अत: ऐरोमैटिक ऐमीन, जैसे ऐनिलीन कम क्षारकीय होगा।

10 ऐल्कोहॉल्स के क्वथनांक उनके समान अणुभार वाले संगत ऐल्किल हैलाइड, ईथर या हाइड्रोकार्बन के क्वथनांकों से अधिक होते हैं।

(राज० पी०एम०टी०, 1979)

इसका कारण यह है कि ऐल्कोहॉल्स में हाइड्रोजन बन्धन के कारण संगुणन होता है। उदाहरणार्थ

$$\begin{array}{ccc} R & R & R \\ | & | & | \\ ...H-O & H-O & ..H-O... \end{array}$$

अतः इसके वाष्पन के लिए उपस्थित हाइड्रोजन बन्धों को तोड़ने के लिए अतिरिक्त ऊर्जा की आवश्यकता होती है। विकल्पतः हाइड्रोजन बन्धों द्वारा संगुणन से अणुभार बढ़ जाता है और वाष्पशीलता कम हो जाती है, जिससे क्वथनांक बढ़ जाते हैं।

ऐल्किल हैलाइड्स, ईथरर्स और हाइड्रोकार्बनों में हाइड्रोजन बन्धन नहीं पाया जाता।

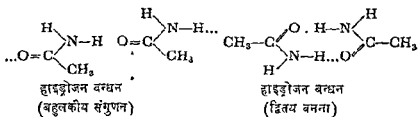
11. मेथिल ऐमीन एथेन से कम वाष्पशील होती है यद्यपि इनके अणु भार लगभग समान हैं।

इसका कारण यह है कि ऐमीन्स में हाइड्रोजन बन्धन (N—H ...N) के कारण संगुणन होता है। संगुणन के फलस्वरूप वाष्पशीलता कम हो जाती है और क्वथनांक बढ़ जाते हैं। एथेन में हाइड्रोजन बन्धन नहीं होने के कारण संगुणन नहीं होता।

12. कम अणु भार वाले ऐमाइड्स के क्वथनांक अपेक्षाकृत अधिक होते हैं।

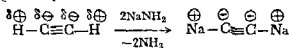
इसका कारण भी हाइड्रोजन बन्धन के कारण ऐमाइड के अणुओं में संगुणन का होना है।

$$...O{=}C(CH_3){-}N(H){-}H \quad O{=}C(CH_3){-}N(H){-}H... \qquad CH_3{-}C({=}O . H{-}N(H){-})\,N{-}H...O{=}C{-}CH_3$$

हाइड्रोजन बन्धन (बहुलकीय संगुणन) — हाइड्रोजन बन्धन (द्वितय बनना)

13. एथाइन, एथीन या एथेन के अपेक्षा अधिक अम्लीय है।

एथाइन में कार्बन परमाणु पर sp संकरण (50% s लक्षण व 50% p लक्षण) है जबकि एथीन में कार्बन परमाणु sp^2 संकरित (33% s लक्षण) और एथेन में कार्बन परमाणु पर sp^3 संकरण (25% s लक्षण) है। s आर्बिटल के गोलाकार होने के कारण इन्हें नाभिक दृढ़ता से पकड़े रहता है जबकि p आर्बिटल डम्बल आकृति के कारण नाभिक में इस दृढ़ता से नहीं जुड़े रहते। एथाइन में अधिक s लक्षण के कारण C—H बन्ध के इलेक्ट्रॉन कार्बन परमाणु की ओर अधिक

स्थानान्तरित हो जाते हैं जिसके फलस्वरूप C—H बन्ध अधिक ध्रुवीय हो और उसका हाइड्रोजन परमाणु प्रबल क्षार, जैसे, सोडामाइड से क्रिया कर सरल से विस्थापित हो जाता है।

$$\overset{\delta\oplus}{H}-\overset{\delta\ominus}{C}\equiv\overset{\delta\ominus}{C}-\overset{\delta\oplus}{H} \xrightarrow[-2NH_3]{2NaNH_2} \overset{\oplus}{Na}-\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{Na}$$

14 S_N2 अभिक्रिया मे C_2H_5I, C_2H_5Cl की अपेक्षा KCN के प्रति अधिक क्रियाशील है।

इसका कारण यह है कि एथिल आयोडाइड मे C—I बन्ध इतना शक्तिशाली नही होता जितना कि एथिल क्लोराइड म C—Cl बन्ध। इसके अतिरिक्त I^-, Cl^- की तुलना म अधिक स्थाई होता है चूकि ऋणावेश बडे आयन पर फैला रहता है।

15 एथिल ईथर जल मे अविलेय है जबकि सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल मे विलेयशील है।

ईथर सान्द्र अम्लो के साथ आक्सोनियम यौगिक बनाता है। य ऑक्सोनियम यौगिक अधिक ध्रुवीय होने के कारण ध्रुवीय अम्लो मे विलेय होते हे। इसके अतिरिक्त जल और ईथर की क्षारकता लगभग समान होती है। अत यदि जल का मात्रा अधिक होती है तो वह अम्ल के लिए ईथर से प्रतियोगिता करेगा और ऐसा करने मे ईथर को विलयन म से पृथक कर देगा।

$$C_2H_5OC_2H_5 + HCl \rightleftharpoons C_2H_5\overset{+}{\underset{|\atop H}{O}}C_2H_5Cl^-$$

$$C_2H_5\overset{+}{\underset{|\atop H}{O}}C_2H_5Cl^- + \underset{(\text{आधिक्य मे})}{HOH} \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5 + H_3O^+Cl^-$$